

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-PIERRE IMBAUD

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude par effet Overhauser de différents
noyaux en solutions liquides radicaliques.

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 juin 1966 devant la commission d'examen.

MM. DUBOIS.....

Président

GRIVET.....

BENE.....

KERGOMARD.....

M^{lle} BERTHET.....

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0031

SÉRIE E

N° d'ordre : 60

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-PIERRE IMBAUD

ATTACHÉ DE RECHERCHE AU C. N. R. S.

1^{re} THÈSE. - Contribution à l'étude par effet Overhauser de différents
noyaux en solutions liquides radicaliques.

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 3 juin 1966 devant la commission d'examen.

MM. DUBOIS.....

Président

GRIVET }

BENE..... }

KERGOMARD..... }

M^{lle} BERTHET..... }

Examineurs

THESE

LAUREA DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
DE L'UNIVERSITÉ DE LEIDE

PAR M. J. VAN DER WOUDE

ET DE LA FACULTÉ DE DROIT
DE L'UNIVERSITÉ DE LEIDE

PAR M. J. VAN DER WOUDE

LEIDE, 1871



UNIVERSITE DE CLERMONT
FACULTE DES SCIENCES

--

Doyen : M. ROQUES Maurice
1er Assesseur : M. SAUREL Jean
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

PROFESSEURS

M.	DUBOIS Emmanuel	Physique
M.	RAMBAUD René	Chimie
M.	BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle
M.	ROQUES Maurice	Géologie Minéralogie
M.	LAPADU-HARGUES Pierre	Géologie Minéralogie
M.	TRUFFAULT Robert	Chimie Organique
M.	LUTZ Hubert	Biologie Animale
M.	RAOULT Gaston	Physique
M.	CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale
M.	DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie
M.	KRASNER Marc	Algèbre Supérieure
M.	PARIAUD Jean-Charles (détaché)	Chimie-Physique
M.	AVAN Louis	Physique
Mme	HENNEQUIN Françoise	Mathématiques
Mlle	BERTHET Ginette	Physique
M.	LOISEAU Jean	Botanique
M.	COMBE René	Physique
M.	DE PUYTORAC Pierre	Zoologie
Mme	AVAN Madeleine	Physique
Mlle	DONDON Marie-Louise	Chimie-Physique
M.	DELOST Paul	Physiologie Animale
M.	SAUREL Jean	Physique
M.	VIALARD André	Chimie-Physique
M.	KOLHMULLER Robert	Chimie Minérale

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	BALANZAT de LOS SANTOS Manuel	Mathématiques
----	-------------------------------	---------------

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	PETERLONGO Jean-Marc	Géologie
M.	BAILLAUD Lucien	Botanique
M.	VESSIERE Roger	Chimie
M.	GUILLAUME Marcel	Mathématiques
M.	BATHIER Marcel	Physique
Mlle	UCHER Suzanne	Chimie
M.	HENNEQUIN Paul	Mathématiques

MAITRES DE CONFERENCES

M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. THOMAS Jean	Physique
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. BERNARD Maurice	Physique
M. ISABELLE Didier	Physique
Mme LE DOUARIN Nicole	Biologie Animale
M. COLLEAU Jean	Mathématiques
M. JOYON Louis	Zoologie

Mme CHOPART Marie-Louise, Attachée Principale.

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electronique et Résonance Magnétique de la Faculté des Sciences, sous la direction de Mademoiselle BERTHET, Professeur, et avec l'appui matériel du Centre National de la Recherche Scientifique.

Mademoiselle BERTHET m'a constamment guidé et encouragé au cours de ce travail, et je la prie de trouver ici l'expression de ma très profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Doyen DUBOIS, qui m'a accueilli au Laboratoire de Physique et m'a fait l'honneur d'accepter de présider le Jury.

Monsieur le Professeur GRIVET et Monsieur le Professeur BENE ont bien voulu examiner ce travail, en dépit de leurs nombreuses charges et participer au Jury de soutenance, je les en remercie très respectueusement.

Je suis vivement reconnaissant à Monsieur le Professeur KERGOMARD du soutien qu'il m'a apporté dans le domaine de la chimie et d'avoir accepté d'être membre du Jury.

Mes remerciements vont aussi aux chercheurs du Laboratoire dont l'aide amicale ne m'a jamais fait défaut, et particulièrement à Messieurs P. ACKERMANN, J. ALIZON, R. BATTUT et H. ROBERT.

Messieurs NARANJO et GAUME, ainsi que les techniciens de l'atelier, ont largement contribué à la réalisation technique des appareillages, et je les en remercie.

J'exprime enfin ma gratitude à Madame COLLANGE qui s'est chargée, dans des conditions difficiles, de la dactylographie et de la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

- INTRODUCTION GENERALE

- PREMIERE PARTIE : Les Principes théoriques :

Chapitre I : Généralités p 4

Chapitre II : Relaxation dans les systèmes à plusieurs spins p 12

- DEUXIEME PARTIE : Les techniques expérimentales :

Chapitre III : Le spectromètre à résonance magnétique nucléaire p 35

Chapitre IV : Le spectromètre à résonance paramagnétique électronique p 52

- TROISIEME PARTIE : Les résultats et leur discussion :

Chapitre V : Polarisation dynamique des protons.. p 60

Chapitre VI : Polarisation dynamique du Fluor ^{19}F . p 79

Chapitre VII : Polarisation dynamique des noyaux ^{13}C p 104

- CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION :

Depuis les travaux d'Overhauser, en 1953, prévoyant la dépendance étroite de la polarisation magnétique des noyaux métalliques et de celle des électrons de conduction, l'étude des doubles résonances magnétiques n'a cessé de progresser. Après l'extension par Abragam, Jeffries et Korringa de l'effet Overhauser aux liquides et aux solides isolants, Fehér introduisait sa remarquable technique E. N. D. O. R., tandis que les doubles résonances nucléaires par découplage de spin devenaient un instrument précieux pour la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de haute résolution.

Dans ce travail, nous avons étudié quelques aspects de l'effet Overhauser, dans les solvants organiques principalement, en utilisant le découplage de spin lorsque cette technique apporte des informations supplémentaires sur le système physique envisagé.

Plusieurs auteurs ont remarquablement traité les problèmes théoriques relatifs aux doubles résonances, et plus généralement aux systèmes de spins couplés. Leurs résultats se sont avérés en excellent accord avec les observations expérimentales ; dans une première partie de notre exposé, nous rappelons quelques aspects de ces théories, nous les adaptons à nos problèmes particuliers, en nous attachant à dégager les résultats que nos travaux expérimentaux sont susceptibles de vérifier.

La coexistence nécessaire de deux espèces magnétiques au moins dans le système dont on désire modifier la polarisation nucléaire conduit généralement à introduire dans les échantillons une proportion connue de centres paramagnétiques, afin de rendre

possible l'effet Overhauser électron-noyau. L'intérêt présenté à cet effet par les radicaux libres a été souligné en particulier par les travaux d'Abragam, Combrisson, Landesman et Solomon, à Saclay, et nous a incité dès le début de notre travail à utiliser toute une classe de radicaux semiquinoniques dont l'étude en résonance paramagnétique électronique est développée simultanément au laboratoire. Nous avons construit un spectromètre à résonance magnétique par effet Overhauser utilisant ce type de substances, et fonctionnant en champ magnétique fort, une étude parallèle étant conduite au laboratoire en champ moyen. Nous décrivons en détail ce spectromètre dans une seconde partie de ce mémoire.

Nous avons alors entrepris une étude systématique de la polarisation nucléaire dynamique des protons, puis du fluor. Des travaux du même type réalisés simultanément par Richards et White, à Oxford, sont venus confirmer nos observations, nous incitant à préciser certaines conditions expérimentales, en développant nos mesures sur le fluor, puis sur le carbone 13. Les résultats obtenus sur ce dernier noyau mettent clairement en évidence, la possibilité et le grand intérêt d'une spectroscopie de résonance magnétique nucléaire de haute résolution du carbone 13, basée sur la polarisation nucléaire dynamique. Ces recherches expérimentales et leur discussion font l'objet de la troisième partie de notre travail.

PREMIERE PARTIE :

LES PRINCIPES THEORIQUES

CHAPITRE I

GENERALITES

Dans ce chapitre d'introduction, nous nous proposons de rappeler très brièvement quelques définitions, ainsi que les propriétés élémentaires de spins libres placés dans un champ magnétique.

I - SPINS NUCLEAIRES DANS UN CHAMP MAGNETIQUE CONTINU :

Soit une assemblée de N noyaux, porteurs de moment magnétique, de spin I , de rapport gyromagnétique γ . Nous plaçons ces noyaux dans un champ magnétique continu et homogène B_0 . Alors qu'initialement toutes les orientations existaient pour les spins, le champ magnétique établit $2I + 1$ orientations privilégiées ; dans le cas d'un spin $I = \frac{1}{2}$, on trouve N_+ spins orientés parallèlement au champ et N_- spins orientés antiparallèlement, dans l'hypothèse d'un rapport γ positif. L'ensemble des noyaux présente maintenant un moment magnétique global : c'est le paramagnétisme nucléaire, de valeur extrêmement petite ; dans un tel ensemble macroscopique, l'excès des orientations (+) sur les orientations (-) suit en effet la loi de Boltzmann. Nous allons tout d'abord préciser la loi d'établissement de l'alignement des spins dans le champ magnétique, en décrivant la variation du nombre de spins dans l'état N_+ , c'est-à-dire la population de l'état N_+ :

$$\frac{dN}{dt}^+ = N_- W_- - N_+ W_+$$



W_- : probabilité de transition par unité de temps de l'état (-) à l'état (+).

W_+ : probabilité de transition par unité de temps de l'état (+) à l'état (-).

Ces probabilités ne pourront d'ailleurs être évaluées que lorsque le système physique dans lequel s'insèrent les noyaux sera parfaitement connu.

Lorsque les spins ont atteint leur équilibre, selon la loi de Boltzmann et après un temps qui peut être long, les populations deviennent stationnaires, donc :

$$\frac{dN}{dt}^+ = 0 \quad \text{et} \quad N_+^0 W_+ = N_-^0 W_-$$

$N_{\pm}^0$ représentant les populations stationnaires d'équilibre.

Ainsi $\frac{N_+^0}{N_-^0} = e^{\frac{E}{KT}}$. Dans cette relation, E est l'écart des énergies magnétiques correspondant aux deux orientations + et -. Si nous désignons par μ le moment magnétique du noyau :

$$E = 2 \mu \cdot B_0$$

Nous avons ainsi, successivement :

$$\frac{W_-}{W_+} = e^{\frac{2\mu \cdot B_0}{KT}} \quad W_- e^{-\frac{\mu B_0}{KT}} = W_+ e^{\frac{\mu \cdot B_0}{KT}} = W$$

W est la probabilité moyenne de transition.

Pour les températures et les champs magnétiques réalisés couramment au laboratoire, à condition toutefois de ne pas atteindre des températures plus basses que 1°K, nous avons avec une excellente approximation :

...

$$W_- = W \left(1 + \frac{\mu \cdot B_0}{KT} \right)$$

$$W_+ = W \left(1 - \frac{\mu \cdot B_0}{KT} \right)$$

La probabilité de transition dans le sens $- \rightarrow +$ est plus grande que la probabilité dans le sens $+ \rightarrow -$, (avec un rapport γ positif, pour le noyau envisagé) au cours du processus d'aimantation nucléaire. Il faut remarquer qu'au cours de ce processus, l'énergie des spins dans leur ensemble est modifiée ; nous devons donc prévoir l'existence d'un système physique en relation avec les spins et susceptible de fournir ou d'accepter de l'énergie. Ce système constitue le "réseau" dont l'énergie est le plus souvent l'énergie d'agitation thermique des atomes et molécules le constituant. Les échanges "thermiques" s'expliquent par l'existence dans le réseau d'états d'énergie permettant des transitions à la fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ en particulier ; le réseau présente en fait, le plus souvent, un spectre continu d'énergie, et l'on conçoit que le calcul des probabilités de transition fasse intervenir la composante à la fréquence ν , avec une efficacité qui dépend de la nature exacte du réseau.

L'équation $\frac{dN_+}{dt} = N_- W_- - N_+ W_+$ peut être écrite différemment, puisque :

$$N_- + N_+ = N \quad \text{nombre total de spins}$$

$$N_+ - N_- = n \quad \text{excès de noyaux dans l'état de plus faible énergie.}$$

$$N_+ = \frac{1}{2} (N + n) \qquad N_- = \frac{1}{2} (N - n)$$

$$\frac{dn}{dt} = W_- (N - n) - W_+ (N + n)$$

$$\frac{dn}{dt} = N (W_- - W_+) - n (W_- + W_+)$$

Dans l'approximation des hautes températures, nous pou-

vons écrire :

$$\frac{dn}{dt} = N \frac{2 \mu \cdot B_0}{KT} - 2 n W$$

Si nous définissons le "temps de relaxation spin-réseau" par

$$T_1 = \frac{1}{2 W} \quad \text{et} \quad n_0 = N \frac{2 \mu B_0}{KT}, \quad \text{à l'équilibre thermique :}$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1}$$

et par intégration $n = n_0 + A e^{-\frac{t}{T_1}}$

pour $t = 0$, $n = n_1$ d'où $A = n_1 - n_0$

$n - n_0 = (n_1 - n_0) e^{-\frac{t}{T_1}}$ décrit l'évolution du système de spins.

Dans l'exemple d'une situation initiale où $n_1 = 0$
 $n = n_0 (1 - e^{-\frac{t}{T_1}})$.

II - APPLICATION D'UN CHAMP MAGNETIQUE ALTERNATIF DE RADIOFREQUENCE :

a) modification des populations :

Un champ magnétique à la fréquence $\nu = \frac{E}{h}$ appliqué au système va induire des transitions dans le système de spins placé dans le champ magnétique B_0 , de sorte que :

$$\frac{dN}{dt} = N_- W'_- - N_+ W'_+$$

les W' dépendant étroitement de la fréquence, de l'amplitude et de de l'orientation du champ magnétique alternatif : la probabilité de transition induite par un tel champ, traitée comme une perturbation classique, se calcule au moyen du résultat de la théorie des perturbations et du rayonnement :

$$W_{a \rightarrow b} = \frac{2 \pi}{h} | \langle b | \mathcal{H}_1 | a \rangle |^2 \rho(\Delta E)$$

où $|a\rangle$, $|b\rangle$ états initiaux et finaux

$\rho(\Delta E)$ fonction de distribution de l'énergie, voisine de

$$\delta(E_a - E_b - h\nu).$$

Ce résultat nous montre d'ailleurs que $W_{a \rightarrow b} = W_{b \rightarrow a}$ pour les probabilités induites, et nous avons simplement :

$$\frac{dN_+}{dt} = W' (N_- - N_+)$$

$\frac{dn}{dt} = -2 W' n$, dont la solution $n = n_0 e^{-2 W' t}$ montre que la différence de population décroît avec le temps ; il en serait bien ainsi, si l'effet du réseau était négligeable, mais notre raisonnement est jusqu'ici insuffisant puisque nous avons négligé dans le bilan des transitions celles induites par le réseau, de sorte que l'on a en définitive :

$$\frac{dn}{dt} = -2 W' n - \frac{n_0 - n}{T_1}$$

un état stationnaire entraîne une population $n = \frac{n_0}{1 + 2 W' T_1}$. Aussi longtemps que $2 W' T_1 \ll 1$, la différence de population n restera voisine de celle de l'équilibre thermique, même en présence d'un champ de radiofréquence.

Cette description semi quantique du système en termes de populations n'est pas suffisante pour le caractériser complètement au moment de la résonance. En particulier, W' n'est pas donnée, la forme de la résonance n'est pas précisée, ni l'intensité de l'absorption de la radiofréquence. Des résultats complets s'obtiennent soit par un traitement quantique complet du problème (3), (4), (5), (6), (7) soit classiquement par les équations de Bloch (1), (5) .

...

b) Les équations phénoménologiques de Bloch :

Elles sont basées sur le mouvement du moment magnétique macroscopique du système (dans un référentiel tournant à la fréquence de Larmor en général), et font intervenir un paramètre supplémentaire T_2 , ainsi que les 3 composantes de l'aimantation $\vec{M}$

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma \vec{M} \times \vec{B} - \frac{M_x \vec{i} + M_y \vec{j}}{T_2} - \frac{M_z - M_0}{T_1} \vec{k} \quad \text{Equations de Bloch.}$$

On trouve la solution de régime permanent, dans le référentiel tournant :

$$\left\{ \begin{array}{l} M_x = \frac{\gamma B_1 T_2^2 (\omega - \omega_0)}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_y = \frac{\gamma B_1 T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \\ M_z = \frac{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} M_0 \end{array} \right. \quad \text{avec } \begin{cases} \omega_0 = \gamma B_0 \\ B_1 : \text{intensité du} \\ \text{champ de radio-} \\ \text{fréquence.} \end{cases}$$

Le phénomène de résonance se manifeste pour $\omega = \omega_0$, fréquence angulaire de résonance, la valeur de M_z étant alors

$$\frac{M_0}{1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

identique au résultat précédent :

$$n = \frac{n_0}{1 + 2 W' T_1}$$

M_x et M_y , qui sont les "observables" de la résonance nucléaire, sont habituellement désignés par u et v . La relation :

$$\gamma = \frac{\gamma \, \overline{D}_1 \, T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 \, B_1^2 \, T_1 \, T_2} \, M_0$$

montre qu'une valeur élevée du champ de radiofréquence B_1 conduit à une diminution de la valeur de γ ; c'est le phénomène de saturation.

3°) Absorption de l'énergie de radiofréquence :

En introduisant la susceptibilité statique $\chi_0 = \frac{\mu_0}{B_0}$ les grandeurs M_x et M_y s'écrivent :

$$M_x = \frac{\gamma \, \overline{D}_1 \, T_2^2 (\omega - \omega_0) \chi_0}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 \, \overline{D}_1^2 \, T_1 \, T_2} \, B_0$$

$$M_y = \frac{\gamma \, B_1 \, T_2 \, \chi_0}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 \, B_1^2 \, T_1 \, T_2} \, B_0$$

La puissance de radiofréquence absorbée par le système de spins se calcule par $P = - \vec{M} \cdot \frac{d\vec{B}}{dt}$.

Dans le système tournant, $\frac{d\vec{B}}{dt}$ a pour composantes $\begin{cases} X = 0 \\ Y = \omega B_1 \\ Z = 0 \end{cases}$

$$P = - \vec{M} \cdot \frac{d\vec{B}}{dt} = - M_y \cdot \omega B_1 \text{ soit}$$

$$P = \frac{\chi_0 \, B_1^2 \, \omega \cdot \omega_0 \, T_2}{1 + T_2^2 (\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2 \, B_1^2 \, T_1 \, T_2}$$

M_y est ainsi le terme d'absorption de la radiofréquence.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- 1 F. Bloch - Phys. Rev. 70, p 460, 1946
- 2 H. Bloembergen - Thèse Leyden 1948
- 3 F. Bloch - Phys. Rev. 102, p 104, 1956
- 4 F. Bloch - Phys. Rev. 105, p 1206, 1957
- 5 P. Grivet et Coll. - "La résonance paramagnétique nucléaire"
C. N. R. S. Paris 1955
- 6 A. Abragam - "The Principles of Nuclear Magnetism"
The Clarendon - Oxford 1961
- 7 C. P. Slichter - "Principles of Magnetic Resonance"
Harper and Row. New York 1963

RELAXATION DANS LES SYSTEMES A PLUSIEURS SPINS

Les mécanismes de relaxation nucléaire ont fait l'objet d'analyses approfondies de plusieurs auteurs (1 à 16), utilisant des formalismes parallèles ; notre propos dans ce chapitre est de décrire les phénomènes et de rappeler les résultats les plus essentiels qui nous seront utiles dans la suite de cet exposé ; nous utilisons des notations voisines de celles introduites par Abragam et Solomon (7, 13) et (8).

I - SYSTEME A DEUX SPINS :

Soient deux porteurs de spin, I et S, en interaction avec un champ magnétique appliqué B_0 , et couplés entre eux par une interaction assez faible par rapport à l'énergie Zeeman et dépendant du temps.

L'énergie est décrite par l'hamiltonien de l'interaction (8) : $\mathcal{H} = - \hbar \gamma_I B_0 S_z - \hbar \gamma_S I_z + \mathcal{H}_1(t)$
 $\mathcal{H}_1(t)$ doit être précisé, suivant la nature du système et de l'interaction, et nous le ferons en temps utile.

Nous adoptons pour les spins la valeur $\frac{1}{2}$, car nous n'aurons pas à faire usage d'autres valeurs par la suite.

Les probabilités de transition par unité de temps entre deux états propres $|m_i\rangle$ et $|m_j\rangle$ du système non perturbé peuvent être calculées par : (8, 13)

$$W_{ij} = \frac{1}{t} \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \langle m_j | \mathcal{H}_1(t') | m_i \rangle e^{-i\omega_{ij}t'} dt' \right|^2$$

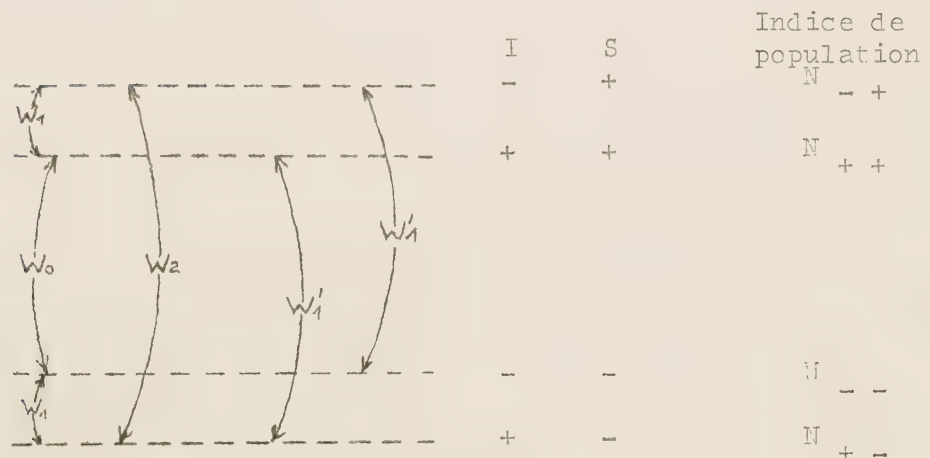
où $\omega_{ij} = \frac{E_j - E_i}{\hbar}$

Lorsque $\mathcal{H}_1$ est aléatoire, avec des fluctuations rapides, on peut montrer que la probabilité de transition par unité de temps est indépendante du temps. Nous nous plaçons dans cette hypothèse pour évaluer les taux de transition du système, selon la méthode de Solomon (8).

1°) Equations d'évolution :

Aux deux spins $\frac{1}{2}$ correspondent 4 états propres, de sorte que l'association de deux spins donne 4 états propres :

$$\begin{aligned} (I_z | - \rangle, S_z | + \rangle) &\longrightarrow | - + \rangle \\ (I_z | + \rangle, S_z | + \rangle) &\longrightarrow | + + \rangle \\ (I_z | - \rangle, S_z | - \rangle) &\longrightarrow | - - \rangle \\ (I_z | + \rangle, S_z | - \rangle) &\longrightarrow | + - \rangle \end{aligned}$$



Le schéma fait état des notations utilisées, en précisant

...

les probabilités de transition W_1 par unité de temps entre états, probabilités dont l'interaction aléatoire est responsable. Nous allons maintenant écrire les équations d'évolution des populations d'une manière très générale et sans hypothèse supplémentaire sur la nature de l'interaction (8). Nous utilisons l'approximation des hautes températures, pour simplifier les notations ; il est d'ailleurs exceptionnel que cette approximation soit en défaut dans un liquide à température ordinaire. Le terme de pondération de la probabilité des transitions de relaxation est $1 + \Delta$, avec $\Delta = \frac{E_1 - E_2}{2kT}$, soit la moitié de l'énergie réduite de la transition envisagée. Nous n'écrivons pas le détail des termes du type $\Delta \cdot w_1 N_{\pm\pm}$, mais seulement la somme algébrique correspondante, figurée par $\eta_{\pm\pm}$ constante dans le temps. Le "bilan détaillé " est alors :

$$\frac{d N_{-+}}{dt} = -(w_1 + w_2 + w'_1) N_{-+} + w_1 N_{++} + w_2 N_{+-} + w'_1 N_{--} + \eta_{-+}$$

$$\frac{d N_{++}}{dt} = -(w_0 + w_1 + w'_1) N_{++} + w_1 N_{-+} + w_0 N_{--} + w'_1 N_{+-} + \eta_{++}$$

$$\frac{d N_{--}}{dt} = -(w_1 + w_0 + w'_1) N_{--} + w_1 N_{+-} + w_0 N_{++} + w'_1 N_{-+} + \eta_{--}$$

$$\frac{d N_{+-}}{dt} = -(w_1 + w'_1 + w_0) N_{+-} + w_1 N_{--} + w'_1 N_{++} + w_2 N_{-+} + \eta_{+-}$$

Nous nous intéressons principalement aux valeurs moyennes longitudinales, soient $\langle I_z \rangle$ et $\langle S_z \rangle$, et c'est la raison pour laquelle nous n'avons pas écrit les équations d'évolution des composantes transversales ; $\langle I_z \rangle$ et $\langle S_z \rangle$ sont proportionnelles aux différences de population.

Nous définissons les polarisations par :

...

$$\langle I_z \rangle = k \left[(N_{++} + N_{+-}) - (N_{-+} + N_{--}) \right]$$

valeurs algébriques

$$\langle S_z \rangle = k \left[(N_{++} + N_{--}) - (N_{+-} + N_{-+}) \right]$$

et par association du système des 4 équations du bilan détaillé :

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = - (w_2 + 2w_1 + w_0) \langle I_z \rangle - (w_0 - w_2) \langle S_z \rangle + \text{constante}$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = + (w_0 - w_2) \langle I_z \rangle - (w_0 + 2w_1 + w_2) \langle S_z \rangle + \text{constante}$$

Les constantes sont déterminées par l'état stationnaire, pour lequel les premiers membres sont nuls, de sorte que l'on écrit :

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = - (w_0 + 2w_1 + w_2) (\langle I_z \rangle - I_0) - (w_0 - w_2) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

$$\frac{d \langle S_z \rangle}{dt} = + (w_0 - w_2) (\langle I_z \rangle - I_0) - (w_0 + 2w_1 + w_2) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

Ces deux équations couplées sont en fait les équations de Bloch pour un système à deux spins (8).

2°) Effet Overhauser (7), (8) et (16) à (24)

Ces équations mettent en évidence le fait que la polarisation d'un spin dépend de la polarisation de l'autre. En particulier, dans un état stationnaire :

$$\langle I_z \rangle - I_0 = - \frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2w_1 + w_2} (\langle S_z \rangle - S_0)$$

Il est possible de réaliser une valeur $\langle S_z \rangle$ très faible devant S_0 . De telles conditions existent en effet lorsqu'on sature la résonance des spins par un champ radiofréquence de grande intensité. La polarisation $\langle I_z \rangle$ devient alors :

$$\langle I_z \rangle = I_0 + \frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2w_1 + w_2} S_0$$

...

Si $|S_0\rangle \gg |I_0\rangle$; $|\langle I_z \rangle|$ sera beaucoup plus grand que la valeur $|I_0|$ d'équilibre, pourvu que $\rho = \frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2w_1 + w_2}$ reste de l'ordre de l'unité. C'est l'effet Overhauser.

Réciproquement, on obtient de la même façon pour S :

$$\langle S_z \rangle - S_0 = - \frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2w_1 + w_2} (\langle I_z \rangle - I_0)$$

$$\langle S_z \rangle - S_0 = \frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2w_1 + w_2} I_0 \quad \text{si } \langle I_z \rangle \rightarrow 0$$

L'application au cas où S est un spin électronique, -celui de l'électron paramagnétique d'un radical libre par exemple- et I un spin nucléaire appartenant à une molécule de solvant est immédiate.

$$\langle I_z \rangle = I_0 + f S_0$$

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \rho \frac{\gamma_S}{\gamma_I} : \text{effet Overhauser habituel}$$

Pour différents noyaux, l'ordre de grandeur de l'accroissement :

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} \text{ est :}$$

^1H	$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} \simeq -330$	pour $\rho = \frac{1}{2}$
^{19}F	$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} \simeq -350$	pour $\rho = \frac{1}{2}$
^{13}C	$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} \simeq -1300$	pour $\rho = \frac{1}{2}$

L'effet réciproque est inobservable dans ce cas ; d'une part, en effet, la modification de l'état de polarisation de S_z est faible, puisque $\frac{I_0}{S_0} \sim -\frac{1}{660}$, d'autre part, S bénéficie généralement d'une relaxation propre, par d'autres mécanismes, plus énergique que $2w_1$. Mais dans le cas où S et I sont deux spins nucléaires, les deux effets peuvent être observés.

...

Il importe maintenant de préciser, si possible, la valeur du rapport $\frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2 w_1 + w_2}$ en faisant des hypothèses sur la nature des interactions.

3°) Interaction dipolaire :

La forme caractéristique de l'interaction dipôle dipôle est (3)(13) (25) .

$$\mathcal{H}_1 = \frac{\underline{\mu}_e \cdot \underline{\mu}_n}{r^3} - \frac{3 (\underline{\mu}_e \cdot \underline{r}) (\underline{\mu}_n \cdot \underline{r})}{r^5}$$

$$\underline{\mu}_e = \gamma_e \hbar \underline{S} \quad \text{moment magnétique électronique}$$

$$\underline{\mu}_n = \gamma_n \hbar \underline{I} \quad \text{moment magnétique nucléaire}$$

$$\underline{r} \quad \text{rayon vecteur électron-noyau.}$$

On peut mettre cet hamiltonien sous la forme :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_i F_i A_i$$

Les F_i sont des fonctions de la position relative des deux spins par rapport au champ magnétique, les A_i agissent sur les spins :

$$F_0 = \frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{r^3}$$

$$A_0 = - \frac{3}{2} \gamma_I \gamma_s \hbar^2 \left[- \frac{2}{3} I_z S_z + \frac{1}{6} (I_+ S_- + I_- S_+) \right]$$

$$F_1 = \frac{\sin \theta \cos \theta e^{-i\varphi}}{r^3}$$

$$A_1 = - \frac{3}{2} \gamma_I \gamma_s \hbar \left[I_z S_+ + I_+ S_z \right]$$

$$F_2 = \frac{\sin^2 \theta e^{-2i\varphi}}{r^3}$$

$$A_2 = - \frac{3}{4} \gamma_I \gamma_s \hbar I_+ S_+$$

...

En raison du mouvement aléatoire des spins, l'évolution dans le temps des F_I est aussi aléatoire, et l'effet moyen de l'hamiltonien sera obtenu en faisant intervenir les densités spectrales du mouvement $J_I(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{F_I(t) F_I^*(t+\tau)} e^{-i\omega\tau} d\tau$, qui sont les transformées de Fourier des fonctions de corrélation du mouvement pour les fréquences angulaires caractéristiques du système, soit ω_I , ω_S , $\omega_I + \omega_S$, $\omega_I - \omega_S$; elles sont de la forme $\frac{\hbar}{r^3} f(\tau_c)$, où τ_c est le temps de corrélation du mouvement. L'écriture de l'équation pilote conduit pour les probabilités du paragraphe 1, à :

$$\begin{aligned} w_0 &= \frac{\alpha}{12} J_0(\omega_I - \omega_S) & \alpha &= \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \\ w_1 &= \frac{3\alpha}{4} J_1(\omega_I) \\ w_2 &= \frac{3\alpha}{4} J_2(\omega_I + \omega_S) \end{aligned}$$

Le cas du rétrécissement extrême correspond à une situation où l'inverse du temps de corrélation τ_c de la variation aléatoire de $\mathcal{H}_I$ est supérieur à toutes les fréquences de Larmor du système, soit en fait :

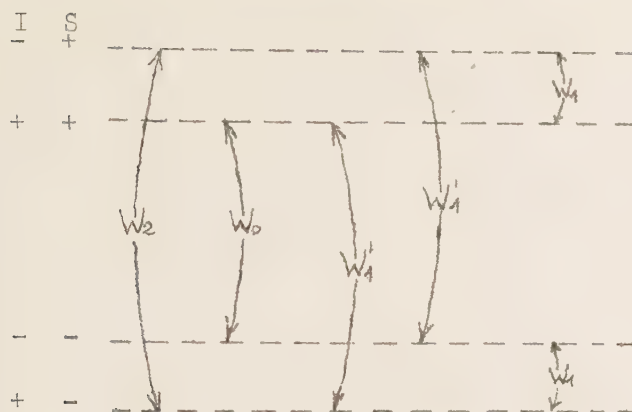
$$\frac{1}{\tau_c} \gg \omega_I + \omega_S$$

On montre alors (2,8,) que les probabilités w_0 , w_1 , w_2 sont entre elles comme les nombres 12, 3 et 2. La polarisation du spin I s'exprime dans ce cas par : $\langle I_z \rangle = I_0 - \frac{1}{2} (\langle S_z \rangle - S_0)$ et pour une saturation complète : $\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{S_0}{I_0}$

Il y a donc inversion du signe de la polarisation, pour des porteurs de spin ayant des rapports gyromagnétiques opposés, et accroissement direct pour des noyaux ayant des rapports gyromagnétiques de même signe, ce que l'on peut aussi bien écrire :

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \dots$$

4°) Interaction scalaire :



Une interaction spin-spin de type scalaire est décrite en général par : (13)

$$\mathcal{H}_s = \hbar a \underline{I} \cdot \underline{S}$$

et si $|\Psi_e(0)|^2$ mesure le recouvrement des fonctions d'onde électronique et nucléaire :

$$\mathcal{H}_s = \left[a \underline{I}_z \underline{S}_z + \frac{1}{2} a (\underline{I}_+ \underline{S}_- + \underline{I}_- \underline{S}_+) \right] |\Psi_e(0)|^2$$

sous certaines hypothèses -en particulier $\frac{1}{\tau_e} \gg |A|$, interaction scalaire dépendant du temps- on est conduit pour ρ à la valeur -1 :

$$\langle I_z \rangle = I_0 + (\langle S_z \rangle - S_0)$$

En fait, on aurait pu prévoir ce résultat en remarquant que dans une interaction scalaire, les transitions $| -+ \rangle \rightarrow | +- \rangle$ de probabilité w_2 , entraînant un renversement simultané des deux spins sont particulièrement favorisées, w_1 et w_0 devenant faibles devant w_2 , de sorte que l'équation $\langle I_z \rangle - I_0 = - \frac{w_0 - w_2}{w_0 + 2 w_1 + 2 w_2} (\langle S_z \rangle - S_0)$ se réduit à $\langle I_z \rangle = I_0 + (\langle S_z \rangle - S_0)$. Sous d'autres hypothèses, en particulier celle d'une relaxation propre très énergique pour S, on aurait seulement $\langle I_z \rangle = I_0 + \frac{1}{2} (\langle S_z \rangle - S_0)$.

Dans les deux cas, la polarisation est l'inverse de celle produite par une interaction dipolaire.

Des systèmes sont concevables, dans lesquels coexistent une interaction dipolaire et une interaction scalaire ; les termes propres à chacune d'elles s'ajoutent alors algébriquement.

...

5°) Facteur de fuite :

Jusqu'ici, il n'est pas tenu compte d'une éventuelle relaxation propre des spins I ; lorsque cette relaxation, caractérisée par une probabilité $2 w_1^0 = \frac{1}{T_1^0}$ existe seule, l'évolution de $\langle I_z \rangle$ est simplement :

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = - 2 w_1^0 (\langle I_z \rangle - I_0)$$

Lorsqu'une interaction dépendant du temps existe entre les deux espèces de spins, l'action de w_1^0 s'ajoute à $2 w_1$

$$\frac{d \langle I_z \rangle}{dt} = - (w_0 + 2 w_1 + w_2 + 2 w_1^0) (\langle I_z \rangle - I_0) - (w_0 - w_2) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

et à l'état stationnaire, avec saturation de $\langle S_z \rangle$:

$$\langle I_z \rangle = I_0 + \frac{w_0 - w_2}{(w_0 + 2 w_1 + w_2) + 2 w_1^0} S_0$$

nous posons :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 w_1 + w_0 + w_2 = W_0 \\ 2 w_1^0 = W_1 \\ w_0 - w_2 = W_2 \end{array} \right.$$

$$\langle I_z \rangle = I_0 + \frac{W_2}{W_0 + W_1} S_0 = I_0 + \frac{W_2}{W_0} \frac{1}{1 + \frac{W_1}{W_0}} S_0$$

$$f = \frac{1}{1 + \frac{W_1}{W_0}} = 1 - \frac{W_1}{W_1 + W_0} = 1 - \frac{T_1^T}{T_1^I} \quad \text{facteur de fuite (26)}$$

T_1^T = temps de relaxation propre de I en l'absence des spins S

T_1^I = temps de relaxation total de I en présence des spins S,

$$\text{donc : } \frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \rho \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^I} \right) \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

Le rapport $\frac{T_1^T}{T_1^I} = \frac{W_1}{W_1 + W_0}$ exprime l'efficacité de la relaxation offerte à I par l'interaction spin-spin.

f peut aussi s'exprimer d'une manière un peu différente.

...

Nous posons $\frac{1}{W_0} = T_1^{IS}$, temps de relaxation du à l'interaction, de sorte que :

$$1 - \frac{W_1}{W_1 + W_0} = \frac{T_1^I}{T_1^I + T_1^{IS}}$$

$$\frac{\langle I_z \rangle}{I_0} = 1 + \rho \frac{T_1^I}{T_1^I + T_1^{IS}} \frac{\gamma_S}{\gamma_I}$$

6°) Conditions d'observation de l'effet Overhauser :

a) facteur de saturation de la résonance de S:

En explicitant la polarisation $\langle S_z \rangle = S_0$ dans la terminologie et les notations introduites dans les équations de Hoch, nous avons : (13), (28), (29) :

$$\langle I_z \rangle - I_0 = f \rho \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{\gamma_S^2 B_1^2 T_{1S} T_{2S}}{1 + (\Delta \omega_S T_{2S})^2 + \gamma_S^2 T_{1S} T_{2S} B_1^2}$$

B_1 : amplitude du champ de radiofréquence appliqué au système à la fréquence angulaire ω_S .

T_{1S}, T_{2S} : temps de relaxation propres caractérisant la résonance de S.

$\Delta \omega_S$: écart à la condition de résonance de la radiofréquence appliquée.

Le facteur d'accroissement $A = \frac{\langle I_z \rangle - I_0}{I_0}$ s'écrit alors

$$A = f \rho \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{1}{1 + (\Delta \omega_S T_{2S})^2 + \gamma_S^2 T_{1S} T_{2S} B_1^2}$$

$$A_{\max.} = f \rho \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \text{ et nous écrivons}$$

$$A^{-1} = A^{-1}_{\max.} \left(1 + \frac{1}{B_1^2} \alpha \right) \text{ avec } \alpha = \frac{1 + (\Delta \omega_S T_{2S})^2}{\gamma_S^2 T_{1S} T_{2S}} \quad (24)$$

Il se trouve que dans les volumes -cavités U. H. F. ou bobines- où l'on produit le champ électromagnétique créant la ...

saturation de la résonance de S, la relation $B_1 = b \sqrt{\text{Puissance}}$ est généralement satisfaite, d'où $P^{-1} = \frac{b^2}{B_1^2}$ et $A^{-1} = A^{-1}_{\text{max}} \cdot (1 + a P^{-1})$.

Ainsi, lorsqu'il existe dans le système une seule interaction, l'inverse de l'accroissement de polarisation doit varier linéairement en fonction de l'inverse de la puissance servant à la saturation. Cette relation montre d'ailleurs la possibilité d'extrapoler la valeur de A^{-1}_{max} , lorsque la puissance P dont on dispose n'est pas suffisante pour réaliser la condition $a P^{-1} \ll 1$, (saturation incomplète).

b) saturation d'une seule composante hyperfine :

S désigne, le plus souvent, un spin électronique ; si ce spin est en interaction hyperfine avec des noyaux, sa résonance apparaîtra habituellement comme un spectre plus ou moins complexe ; il ne sera alors pas possible en général de saturer globalement $\langle S_z \rangle$, mais seulement l'une des transitions hyperfines.

Si la relaxation de S est purement électronique, on peut faire un calcul très élémentaire du taux de polarisation que l'on peut obtenir, du moins lorsque les composantes hyperfines sont résolues.

Si nous affectons à la transition envisagée une intensité P_1 et aux autres transitions des intensités P_i , proportionnelles aux occupations des niveaux, la saturation de la transition S_1 ne concernera que la fraction $\frac{P_1}{\sum_i P_i}$ de la totalité des transitions possibles pour le spin S, et la polarisation obtenue se limitera à $\langle I_z \rangle = I_0 + f \frac{P_1}{\sum_i P_i} S_0$

...

- 3 composantes hyperfines égales :

(interaction avec un noyau de spin 1) $\frac{P_1}{\sum_i P_i} = \frac{1}{3}$

- 3 composantes hyperfines d'intensité relative 1, 2, 1 :

(interaction avec deux noyaux de spin $\frac{1}{2}$) $\frac{P_1}{\sum_i P_i} = \frac{1}{2}$ pour la composante centrale

- 4 composantes hyperfines d'intensité relative 1, 3, 3, 1 :

(interaction avec trois noyaux de spin $\frac{1}{2}$) $\frac{P_1}{\sum_i P_i} = \frac{3}{8}$ pour l'une des deux composantes centrales.

- 5 composantes hyperfines d'intensité relative 1, 4, 6, 4, 1 :

(interaction avec quatre noyaux de spin $\frac{1}{2}$) $\frac{P_1}{\sum_i P_i} = \frac{3}{8}$ pour la composante centrale.

II - SYSTEMES A TROIS SPINS :

Nous examinons maintenant le cas de trois porteurs de spin, I, S et F, en interaction dans un champ magnétique B_0 , problème déjà envisagé par plusieurs auteurs (29), (30). Le calcul que nous développons ci-dessous nous semble toutefois plus rigoureux et conduit à des résultats plus généraux que ceux rapportés par ces auteurs.

Il est encore possible d'écrire les équations "du bilan détaillé", quoique la complication des notations soit grande : il existe en effet trois relations de couplage, au lieu d'une seule dans le cas de deux spins, et le nombre de niveaux est doublé. Aussi est-il plus rapide d'utiliser la propriété d'additivité des taux de variation de population pour parvenir au résultat.

Nous nous plaçons dans les hypothèses suivantes :

- la polarisation de S n'est pas affectée par les variations de polarisation de I et de F.

- la polarisation de I n'est pas affectée par la variation de polarisation de F, le champ radiofréquence servant à mettre en évidence ces variations de polarisation de F étant très faible.

Dans ces conditions, nous avons successivement :

$$\frac{d \langle F_z \rangle}{dt} = - W_1 (\langle F_z \rangle - F_0) \quad \text{relaxation propre de F en l'absence d'interactions avec S et I.}$$

$$\frac{d \langle F_z \rangle}{dt} = - W_0^S (\langle F_z \rangle - F_0) - W_2 (\langle S_z \rangle - S_0) \quad \text{pour la seule interaction F} \rightarrow \text{S}$$

$$\frac{d \langle F_z \rangle}{dt} = - W_0^I (\langle F_z \rangle - F_0) - W_3 (\langle I_z \rangle - I_0) \quad \text{pour la seule interaction F} \rightarrow \text{I}$$

Les 3 processus existent simultanément, avec les hypothèses ci-dessus :

$$\frac{d \langle F_z \rangle}{dt} = - (W_1 + W_0^S + W_0^I) (\langle F_z \rangle - F_0) - W_2 (\langle S_z \rangle - S_0) - W_3 (\langle I_z \rangle - I_0)$$

Pour un état stationnaire, la polarisation de F est :

$$\langle F_z \rangle - F_0 = - \frac{W_2}{W_1 + W_0^S + W_0^I} (\langle S_z \rangle - S_0) - \frac{W_3}{W_1 + W_0^S + W_0^I} (\langle I_z \rangle - I_0)$$

$$\langle F_z \rangle - F_0 = - \frac{W_2}{W_0^S} \frac{1}{1 + \frac{W_1 + W_0^I}{W_0^S}} (\langle S_z \rangle - S_0) -$$

$$\frac{W_3}{W_0^I} \frac{1}{1 + \frac{W_1 + W_0^S}{W_0^I}} (\langle I_z \rangle - I_0)$$

soit encore :

$$\langle F_z \rangle - F_0 = - \rho_1 \left(1 - \frac{W_1 + W_0^I}{W_0^S + W_0^I + W_1} \right) (\langle S_z \rangle - S_0) -$$

$$\rho_2 \left(1 - \frac{W_1 + W_0^S}{W_0^S + W_0^I + W_1} \right) (\langle I_z \rangle - I_0)$$

...

Nous posons :

$$\left. \begin{aligned} W_1 &= \frac{1}{T_1} \\ W_0^I &= \frac{1}{T_{FI}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow W_1 + W_0^I = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{FI}} = \frac{1}{T_1^T}$$

$$\text{et } W_0^S = \frac{1}{T_{FS}} \Rightarrow W_0^S + W_0^I + W_1 = \frac{1}{T_{FS}} + \frac{1}{T_{FI}} + \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^T}$$

$$\langle F_z \rangle - F_0 = -\rho_1 \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^I}\right) (\langle S_z \rangle - S_0) - \rho_2 \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^S}\right) (\langle I_z \rangle - I_0)$$

T_1^T est le temps de relaxation total, accessible à la mesure

T_1^I est le temps de relaxation partiel dû aux mécanismes autres que l'interaction avec S.

T_1^S est le temps de relaxation partiel dû aux mécanismes autres que l'interaction avec I.

$\langle I_z \rangle - I_0$ peut s'exprimer en fonction de $\langle S_z \rangle - S_0$:

$\langle I_z \rangle - I_0 = -\rho_3 f_3 (\langle S_z \rangle - S_0)$ f_3 étant le facteur de fuite caractérisant l'interaction $S \leftrightarrow I$.

$$\langle F_z \rangle - F_0 = \left[-\rho_1 \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^I}\right) + \rho_2 \rho_3 \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^S}\right) f_3 \right] (\langle S_z \rangle - S_0)$$

Equation régissant la polarisation de F dans le système à trois spins.

Dans le cas optimum d'un T_1 très grand devant T_{FI} et T_{FS} l'expression se simplifie quelque peu ; $\langle F_z \rangle$ s'écrit en effet :

$$\langle F_z \rangle - F_0 = \left[-\rho_1 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{W_0^S}{W_0^I}}\right) + \rho_2 \rho_3 \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{W_0^I}{W_0^S}}\right) f_3 \right] (\langle S_z \rangle - S_0)$$

or $\frac{W_0^S}{W_0^I} = \frac{T_{FI}}{T_{FS}}$ et l'on a simplement :

$$\langle F_z \rangle = F_0 + \left[-\rho_1 \frac{T_{FI}}{T_{FS} + T_{FI}} + \rho_2 \rho_3 f_3 \frac{T_{FS}}{T_{FS} + T_{FI}} \right] (\langle S_z \rangle - S_0)$$

...

Dans les mêmes hypothèses de $T_1 \gg T^{FI}$ et $T_1 \gg T^{FS}$, nous avons en général $f_3 \approx 1$. En supposant toutes les interactions dipolaires :

$$\langle F_z \rangle = F_0 + \frac{1}{2} \left[- \frac{T^{FI}}{T^{FS} + T^{FI}} + \frac{1}{2} \frac{T^{FS}}{T^{FS} + T^{FI}} \right] (\langle S_z \rangle - S_0)$$

Cette relation, pour le cas limite d'une relaxation propre négligeable du spin F, nous permet les conclusions suivantes :

- pour une interaction $F \leftrightarrow I$ faible devant $F \leftrightarrow S$, T^{FI} est grand, de sorte que le premier terme du crochet est prépondérant : l'accroissement est négatif, si $\frac{\gamma_S}{\gamma_F} < 0$.
- pour une interaction $F \leftrightarrow S$ faible devant $F \leftrightarrow I$, c'est le second terme du crochet qui est prépondérant : l'accroissement est positif, pour $\frac{\gamma_S}{\gamma_F} < 0$, bien que toutes les interactions soient dipolaires.
- pour une interaction $F \leftrightarrow S$ de même ordre que $F \leftrightarrow I$, et telle que $T^{FS} = 2T^{FI}$, le crochet est nul : il n'y a pas d'accroissement de polarisation pour F.
- en supposant $F \leftrightarrow S$ scalaire, et les deux autres interactions dipolaires, la polarisation de F est toujours positive, pour $\frac{\gamma_S}{\gamma_F} < 0$.

D'une manière générale, nous pouvons dire que l'accroissement maximum de polarisation obtenu dans un système à trois spins n'est jamais supérieur à celui obtenu dans un système à deux spins. En effet, l'effet maximum possible dans le système à trois spins est obtenu pour $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = -1$ - ce qui peut ne correspondre à aucune situation physique connue, d'ailleurs -, le crochet est alors égal à un, valeur également obtenue dans le système à deux spins dans le cas où $\rho = -1$.

...

III - DECOUPLAGE DE SPIN :

Une interaction dipolaire habituelle $\underline{I}_1 \underline{\alpha} \underline{I}_2$ entre deux spins appartenant à des molécules différentes d'un liquide n'a pas d'effet au premier ordre sur les niveaux d'énergie du système, mais seulement sur sa relaxation. Dans une molécule, au contraire, deux spins I_1 et I_2 peuvent être en interaction bi-linéaire (31), (32), caractérisée aussi par $\mathcal{H} = \underline{I}_1 \underline{\alpha} \underline{I}_2$ où $\underline{\alpha}$ est un tenseur, par l'intermédiaire des orbitales électroniques, par exemple : la partie diagonale de $\underline{\alpha}$ produit une perturbation des niveaux d'énergie, et les résonances de I_1 et I_2 sont des multiplets, tandis que la partie hors diagonale de $\underline{\alpha}$ peut produire une relaxation dans des conditions voisines de l'interaction dipolaire (13).

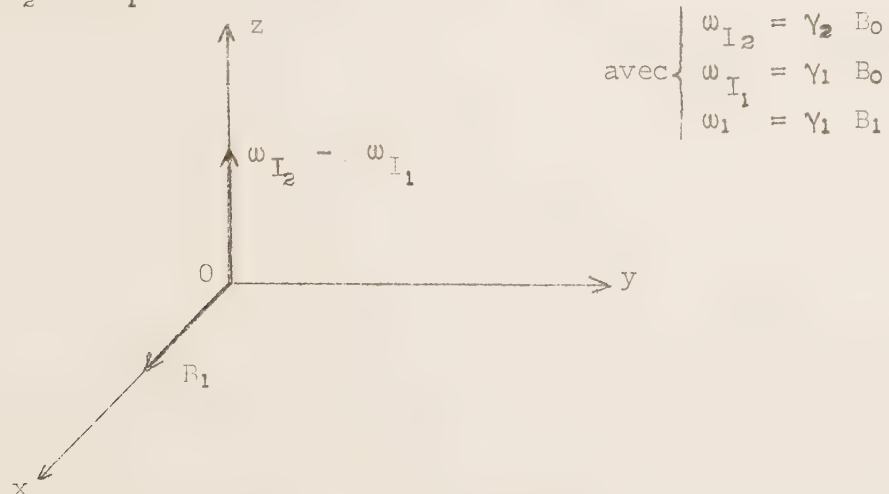
Néanmoins, et même dans ce cas, l'effet de l'interaction peut s'annuler si $\underline{\alpha}$ bénéficie d'une variation dans le temps extrêmement rapide, par échange chimique par exemple, et la résonance de chaque spin est à nouveau une raie unique ; il en est de même si l'un des spins I_1 , par exemple, subit une relaxation très énergique.

On conçoit donc, qu'un effet similaire de disparition de multiplets puisse exister -alors même que l'on se trouve dans un système où les raies de résonance sont habituellement observées comme des multiplets- si l'orientation du spin I_1 est modifiée à une fréquence extrêmement rapide, sous l'effet d'un champ de radiofréquence très intense : le spin I_2 est soumis au même champ fluctuant et par suite la valeur moyenne de l'interaction s'annule (10), (13) (33), ce phénomène est néanmoins très différent de la disparition des multiplets par échange chimique ou relaxation, car le retournement de S est cohérent dans le cas de l'irradiation par radiofréquence.

En se plaçant dans le référentiel tournant à la fré- ...

quence angulaire $\omega_{\underline{I}_1}$, on peut écrire approximativement, en négligeant l'interaction directe des spins avec le champ radiofréquence (13):

$$\mathcal{H} = (\omega_{\underline{I}_2} - \omega_{\underline{I}_1}) \underline{I}_2 \cdot \underline{z} + \omega_1 \underline{I}_1 \cdot \underline{x} + A \underline{I}_1 \cdot \underline{I}_2$$



Dans l'hypothèse où $|\omega_1| \gg |A|$, le dernier terme peut être traité comme une perturbation.

Or $\underline{I}_1 \cdot \underline{I}_2$ n'a pas d'éléments dans la représentation $(\underline{I}_{2z}, \underline{I}_{1z})$, de sorte qu'il n'y a pas d'effet au premier ordre de $A \cdot \underline{I}_1 \cdot \underline{I}_2$: l'interaction scalaire cesse d'avoir un effet observable sur les niveaux d'énergie.

La condition de découplage est donc $\gamma_{\underline{I}_1} B_1 \gg |A|$, qui exige pour être satisfaite un champ tournant B_1^d très intense; la condition de saturation de la résonance des mêmes spins est en effet seulement $\gamma_{\underline{I}_1}^2 B_1^2 (T_2)_{\underline{I}_1} (T_1)_{\underline{I}_1} \gg 1$.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- 1 F. Bloch - Phys. Rev. 70, p 460 1946
- 2 N. Bloembergen, E. M. Purcell and R. V. Pound - Phys. Rev.
73 p 679 1948
- 3 N. Bloembergen - Thèse Leyden 1948 (public : "Nuclear Magnetic
Relaxation", W. A. Benjamin New York 1961)
- 4 R. K. Wangness and F. Bloch - Phys. Rev. 89, p 278, 1953
- 5 A. Abragam and R. V. Pound - Phys. Rev. 92, p 943, 1953
- 6 R. Kubo and K. Tomita - J. Phys. Soc. Japan 9, p 888, 1954
- 7 A. Abragam - Phys. Rev. 98, p 1729, 1955
- 8 I. Solomon - Phys. Rev. 99, p 559, 1955
- 9 I. Solomon and N. Bloembergen - J. Chem. Phys. 25, p 261, 1956
- 10 F. Bloch - Phys. Rev. 102, p 104, 1956
- 11 F. Bloch - Phys. Rev. 105, p 1206, 1957
- 12 K. Tomita - Progress in theoretical Physics 19, p 541, 1958
- 13 A. Abragam - The principles of Nuclear Magnetism
Clarendon - Oxford, 1961
- 14 R. Kh. Timerov and K. A. Valiev - Soviet Physics J. E. T. P.
14, p 1116, 1962
- 15 A. Overhauser - Phys. Rev. 91, p 476, 1953
- 16 A. Overhauser - Phys. Rev. 92, p 411, 1953
- 17 J. Korringa - Phys. Rev. 94, p 1388, 1954
- 18 C. D. Jeffries - Phys. Rev. 106, p 164, 1957
- 19 G. R. Khutsishvili - Soviet Physics Uspekhi 3, p 285, 1960
- 20 E. Webb - Am. J. Phys. 29, p 428, 1961
- 21 J. Korringa - Phys. Rev. 127, p 1143, 1962
- 22 J. L. Motchane - Thèse Paris, Masson 1962
- 23 W. A. Barker - Revs. Mod. Phys. 34, p 173, 1962
- 24 C. D. Jeffries - "Dynamic nuclear Orientation" Interscience Wiley
New York 1963

...

- 25 C. P. Slichter - "Principles of Magnetic Resonance" Harper and Row New York 1963
- 26 A. Abragam, J. Combrisson et I. Solomon - C. R. Acad. Sci. 245, p 157, 1957
- 27 R. E. Richards and J. W. White - Proc. Roy. Soc. A. 269, p 287, 1962
- 28 W. A. Anderson - "N. M. R. and E. P. R. Spectroscopy" Varian Associates Pergamon 1960
- 29 R. E. Richards and J. W. White - Disc. of Faraday Soc. 34, p 96, 1962
- 30 K. H. Hausser and F. Reinbold - Phys. Lett. 2, p. 53, 1962
- 31 N. F. Ramsey - Phys. Rev. 91, p 303, 1953
- 32 N. F. Ramsey and E. M. Purcell - Phys. Rev. 85, p 143, 1952
- 33 A. Bloom and J. Shoolery - Phys. Rev. 97, p 1251, 1955

DEUXIEME PARTIE

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les rappels des théories de la relaxation dans les systèmes de spins couplés nous ont permis d'aborder l'étude du taux de polarisation nucléaire dans les différents systèmes physiquement possibles ; nous avons précisé en particulier, les variables régissant le taux maximum de polarisation, et une étude plus approfondie des systèmes de trois spins en interaction, a mis en évidence la multiplicité des phénomènes observables, en raison du nombre élevé de paramètres intervenant dans les équations. Une étude expérimentale systématique du phénomène de polarisation dynamique nous permettra de confirmer ou d'infirmier les diverses hypothèses sur la nature des couplages.

Un appareillage adapté à des études par polarisation nucléaire dynamique en milieu liquide comporte nécessairement un grand nombre d'éléments. Après avoir défini ce que nous attendons de cet appareillage, nous donnerons une description plus détaillée de ses éléments et de son électronique, en précisant le cas échéant, les raisons expérimentales qui nous ont fait préférer telle ou telle solution technique.

Fondamentalement, il s'agit de faire fonctionner simultanément un spectromètre à résonance nucléaire et un spectromètre à résonance électronique, en utilisant le même échantillon, et en disposant au niveau du spectromètre à résonance électronique d'une réserve de puissance ultra haute fréquence, que l'on appliquera à volonté pour augmenter la polarisation nucléaire. On conçoit que la nécessaire coexistence de ces deux spectromètres, de conception assez différente, entraîne des perturbations dans le fonctionnement de chacun d'eux.

Ainsi, en ce qui concerne la résonance nucléaire, nous devons d'abord disposer d'un champ magnétique très homogène, dans l'entrefer de cinq à six centimètres exigé par les cavités fonctionnant en ultra haute fréquence, exigence aggravée par la forme allongée des échantillons d'une longueur de 15 à 25 millimètres. Nous devons aussi disposer sur le spectromètre à résonance nucléaire d'une bonne sensibilité, afin de pouvoir étudier le comportement Overhauser d'espèces nucléaires à faible abondance isotopique (Noyau de carbone ^{13}C essentiellement). En fait, la mauvaise surtension, le faible coefficient de remplissage, la dérive thermique de la bobine d'essais, ainsi que le faible volume d'échantillon (moins

de 100 mm³, le plus souvent) rendent cette exigence difficile à satisfaire.

L'appareillage à ultra haute fréquence, pour sa part, est utilisé avant saturation de la raie de R. P. E. en spectromètre à résonance électronique, pour permettre la superposition exacte ou le décalage contrôlé des fréquences R. M. N. et R. P. E. Sa sensibilité est suffisante pour détecter, et si possible évaluer, les faibles quantités de radicaux libres servant à doper les liquides étudiés. Dans le déroulement d'une mesure, nous utilisons d'abord cette fonction de détection des centres paramagnétiques, avant de libérer la totalité de la puissance ultra haute fréquence disponible, ce qui permet de saturer la raie R. P. E. Pour pouvoir fournir des signaux de R. P. E. de rapport signal/bruit convenable, et permettre d'autre part un taux de saturation le plus élevé possible, le dispositif doit en particulier utiliser une cavité de bonne surtension (5000 à 12 000) ; en fait, cette exigence est difficilement compatible avec l'introduction dans la cavité de la bobine du spectromètre à R. M. N., même si nous acceptons de travailler avec une bobine de faible dimension.

LE SPECTROMETRE A RESONANCE NUCLEAIRE

Le but de ce spectromètre est d'enregistrer la position et surtout l'intensité des signaux de R. M. N. ; nous ne nous préocupons pas, en général, de la structure fine des raies. Toutefois, dans l'étude de la R. M. N. du carbone 13, une structure fine due à un couplage spin-spin de forte intensité apparaît, mais n'exige pas pour être observée des conditions de très haute résolution (une résolution de 10^{-6} est suffisante).

Nous avons tout d'abord utilisé comme système de détection un oscillateur marginal, dont nous avons réalisé différents modèles. En dépit de sa grande sensibilité, ce dispositif présente deux graves inconvénients pour nos applications :

- sa stabilité en fréquence est médiocre ; dans le cas d'échauffement de la bobine, fréquent en polarisation dynamique, les instabilités atteignent même un niveau inadmissible.
- en raison du principe même de l'appareil, sa détection n'est pas très linéaire, de sorte que dans le cas des accroissements élevés (50 à 100), les valeurs mesurées pour ces accroissements de polarisation sont douteuses.

Nous avons donc préféré un système un peu moins sensible, mais dont la fréquence est imposée par un générateur extérieur, aussi stable que nous le désirons. La méthode "d'induction" de Bloch, à bobines croisées, est assez délicate à mettre en oeuvre à l'inté-

rieur d'une cavité, et nous avons finalement adopté la méthode du pont.

I - LE PONT DE RADIOFREQUENCE :

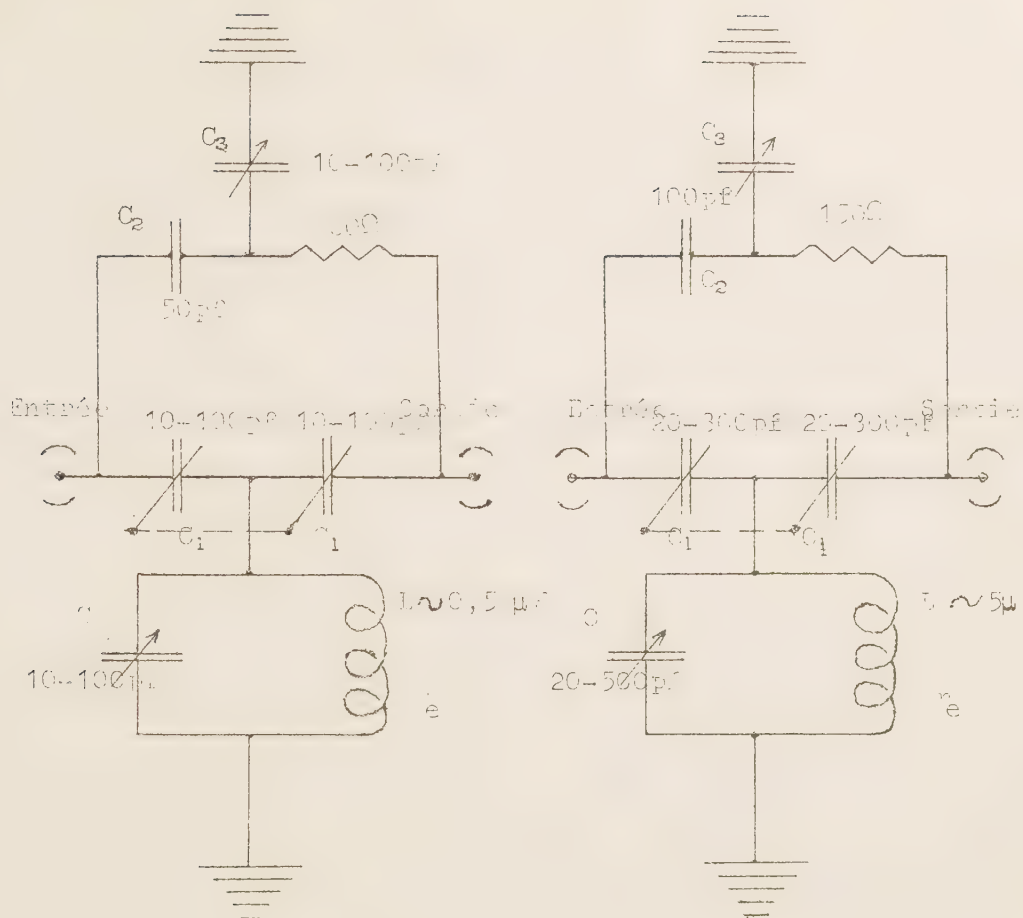
1°) Principe :

Cette technique a été introduite en R. M. N. par M. Bloembergen, E. M. Purcell et R. V. Pound (1) à Harvard, dans leur travaux sur la relaxation, puis utilisée en France par M. Soutif (2) et M. Buyle-Bodin ; nous avons d'ailleurs réalisé nos ponts sur le schéma de Soutif.*

La technique du pont consiste à appliquer à un circuit oscillant, dont la bobine contient l'échantillon, la tension haute fréquence produite par un générateur, et à amplifier seulement les variations de surtension de cette bobine en compensant la quasi totalité de la tension à ses bornes par un quadriple convenable. La résonance des spins de l'échantillon produit de telles variations de self inductance, mais malheureusement aussi les vibrations microphoniques et les variations de température.

La figure 1 (page suivante) donne les valeurs numériques des éléments.

* Nous tenons à remercier vivement M. Soutif, qui en nous accueillant dans son laboratoire, nous a permis de nous rendre compte de la réalisation pratique et de l'utilisation d'un dispositif R. M. N. à pont existant dans son laboratoire.



Pont pour la gamme 12-16 kHz - Pont pour la gamme 2 - 4 kHz

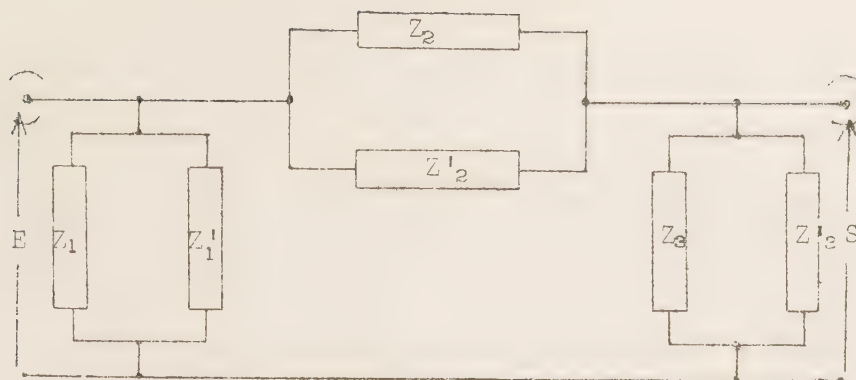
Fig. 1 - Schéma du pont de Tuttle-Soutif

2°) Conditions d'équilibre du pont :

En raison de leur importance pratique, nous rappelons les conditions d'équilibre du pont, déjà souvent analysées (2, 3).

La manière la plus simple de procéder est d'écrire la représentation équivalente en double π du double T (fig. 2).

...

Fig. 2 . Quadripôle en double π

Le théorème de Kennelly conduit aux valeurs suivantes :

Pour le té principal
(comprenant le circuit
oscillant)

$$\left\{ \begin{array}{l} Z_1 = -\frac{j}{C_1 \omega} + \frac{2}{\frac{1}{r_e} - j \left(\frac{1}{L\omega} - C\omega \right)} \\ Z_3 = Z_1 \\ Z_2 = -\frac{1}{r_e C_1^2 \omega} + j \left(\frac{1}{C_1^2 L \omega^3} - \frac{2}{C_1 \omega} - \frac{C}{C_1^2 \omega} \right) \end{array} \right.$$

Pour le té latéral
(ne comprenant pas le
circuit oscillant).

$$\left\{ \begin{array}{l} Z'_1 = \frac{1}{R C_2 C_3 \omega^2} - j \left(\frac{1}{C_2 \omega} + \frac{1}{C_3 \omega} \right) \\ Z'_3 = R \left(1 + \frac{C_2}{C_3} \right) - \frac{j}{C_3 \omega} \\ Z'_2 = R \left(1 + \frac{C_3}{C_2} \right) - \frac{j}{C_2 \omega} \end{array} \right.$$

L'impédance de transfert Z_2 doit être infinie pour réaliser l'équilibre du pont :

$$\frac{1}{Z_2} = 0 \text{ équivalent à } Z_2 + Z'_2 = 0$$

est la condition d'équilibre.

...

Les parties réelles et imaginaires doivent s'annuler séparément, en donnant les conditions :

$$-\frac{1}{r_0 C_1^2 \omega^2} + R \left(1 + \frac{C_3}{C_2}\right)' = 0 \text{ soit } R r_0 C_1^2 \omega^2 \left(1 + \frac{C_3}{C_2}\right) - 1 = 0$$

$$\frac{1}{C_1^2 L \omega^3} - \frac{2}{C_1 \omega} - \frac{C}{C_1^2 \omega} - \frac{1}{C_2 \omega} = 0 \text{ soit } L \omega^2 \left(2C_1 + C + \frac{C_1^2}{C_2}\right) - 1 = 0$$

Ces deux égalités sont à satisfaire simultanément, mais on peut voir néanmoins qu'une variation ΔC_3 de la capacité C_3 crée un déséquilibre du terme réel, sans effet sur le terme réactif, tandis qu'une variation ΔC de la capacité C crée un déséquilibre du terme réactif, sans effet sur le terme réel.

3°) signal à la résonance :

Nous avons signalé au chapitre I que l'absorption résonnante d'énergie de radiofréquence par un système de spins, situés à l'intérieur d'une bobine, se manifeste par une altération complexe de sa self-inductance.

$$L_{\text{res.}} = L_0 (1 + \eta \chi)$$

$$\chi = \chi' - j \chi'' \text{ susceptibilité magnétique}$$

$$\eta = \text{coefficient de remplissage de la bobine.}$$

Ceci se traduit par une variation réelle du coefficient de self inductance qui devient $L = L_0 (1 + \eta \chi')$ tandis que la surtension s'écrit $Q = Q_0 (1 + \eta \chi' - Q_0 \eta \chi'')$

$$Q \neq Q_0 (1 - Q_0 \eta \chi'')$$

Le signal à la sortie du pont est $s = \frac{Z_2 + Z'_2}{Z_2 Z'_2} Z_0 e$

Z_0 , impédance de sortie, et le produit $Z_2 Z'_2$, sont peut altérés par la résonance et par un léger désaccord du pont, contrairement à Z_2 ,
...

de sorte que $s = \frac{\Delta}{Z_2} = k (a + jb)$

En supposant un léger déséquilibre initial réel du pont :

$$a = \frac{1}{r C_1^2 \omega^2} \frac{\Delta Q}{Q_0} + R \frac{\Delta C_3}{C_2} \quad b = - \frac{\eta X'}{C_1^2 L_0 \omega^3}$$

$$\text{donc } s = k \left(R \frac{\Delta C_3}{C_2} - \eta \frac{X''}{r C_1^2 \omega^2} - j \eta \frac{X'}{C_1^2 L_0 \omega^3} \right)$$

Si nous rendons le terme $R \frac{\Delta C_3}{C_2}$ beaucoup plus grand que les deux autres, au moyen d'un déséquilibre contrôlé, le récepteur ne va détecter que le terme en phase, X'' , c'est à dire, l'absorption nucléaire.

En supposant un léger déséquilibre initial de la partie imaginaire :

$$s = k \left[- \eta \frac{X''}{r C_1^2 \omega^2} \right] - j \left[\eta \frac{X'}{C_1^2 L_0 \omega^3} + \frac{\Delta C}{C_1^2 \omega} \right]$$

si nous rendons le terme $\frac{\Delta C}{C_1^2 \omega}$ beaucoup plus grand que les deux autres, le récepteur ne va détecter que le terme en phase avec le déséquilibre, en X' , c'est à dire la dispersion nucléaire.

Pour un déséquilibre quelconque, ou au contraire à l'accord exact, le récepteur détecte une superposition d'absorption et de dispersion. Il faut remarquer, néanmoins, et bien que cela n'apparaisse pas dans la relation donnant s en raison de l'approximation faite sur Q , qu'il subsiste toujours un peu de dispersion, même lorsque le réglage est du premier type ; ce terme de dispersion est d'autant plus important que la surtension est plus faible.

4°) Construction du pont - Bruit résiduel :

En pratique, les éléments variables sont C_3 et C ; néanmoins, les capacités C_2 sont ajustables ; les conditions d'équilibre montrent que l'action de ces capacités sur la tension de sortie est

...

extrêmement efficace. L'accord du pont est donc précis, et il s'en suit qu'une faible variation non contrôlée de l'une des capacités (par vibration microphonique, par exemple) entraîne une variation importante de la tension de sortie ; cette variation se manifeste à la sortie du récepteur comme une modulation parasite aléatoire superposée au signal. Nous sommes parvenus à réduire cet effet indésirable par une réalisation mécanique soignée ; le châssis, très massif, supporte des condensateurs variables rigides, mais commandés avec souplesse par un démultiplicateur à rapport élevé, sans aucun "jeu" mécanique. En dépit de ces précautions, le bruit de notre pont vers les basses fréquences reste anormalement élevé.

D'autres tensions de bruit apparaissent à la sortie du pont, ce sont principalement :

- le bruit thermique normal des impédances du pont
- le bruit du générateur : le pont atténue seulement une bande étroite de fréquence, et tout le spectre de bruit extérieur à cette bande est appliqué à l'amplificateur placé à la sortie du pont. Cet effet serait rendu négligeable par l'utilisation d'un très bon générateur, de rapport signal/bruit 100 décibels par exemple ; on le diminue tout de même notablement en réduisant la bande passante de l'amplificateur.
- le bruit anormal -"technologique" en quelque sorte- des éléments du pont soumis à la tension haute fréquence du générateur : nous l'avons supprimé en choisissant des composants de bonne qualité H. F. (capacités au mica enrobé, résistances à couches, contacts dorés ou argentés, spires de la bobine -en fil émaillé- isolées au

polystyrolène ou à l'araldite).

5°) La bobine et le porte échantillon :

La bobine d'essai, située au centre d'une cavité fonctionnant en ultra haute fréquence, est nécessairement de forme allongée. Des essais multiples nous ont confirmé que les meilleurs résultats étaient obtenus avec cinq à dix tours de fil de cuivre émaillé, de diamètre 0,15 mm, formant une bobine plate de section rectangulaire allongée. La surtension est médiocre, et ne dépasse pas 50 à 14 MHz. Si le fonctionnement de la cavité TE_{011} choisie est peu perturbé par l'introduction de la bobine, celle ci subit par contre un échauffement de son fil (ainsi que de son échantillon) lors de l'application de la puissance ultra haute fréquence. L'échauffement du fil est du en particulier à l'absorption diélectrique de l'émail isolant ; nous l'avons réduit au minimum en réalisant une bobine de faibles dimensions latérales. Pour les expériences nécessitant la plus grande sensibilité, la bobine est suffisamment longue pour que les petits côtés du rectangle qu'elle définit soient en dehors de la cavité, comme l'indique la figure 3.

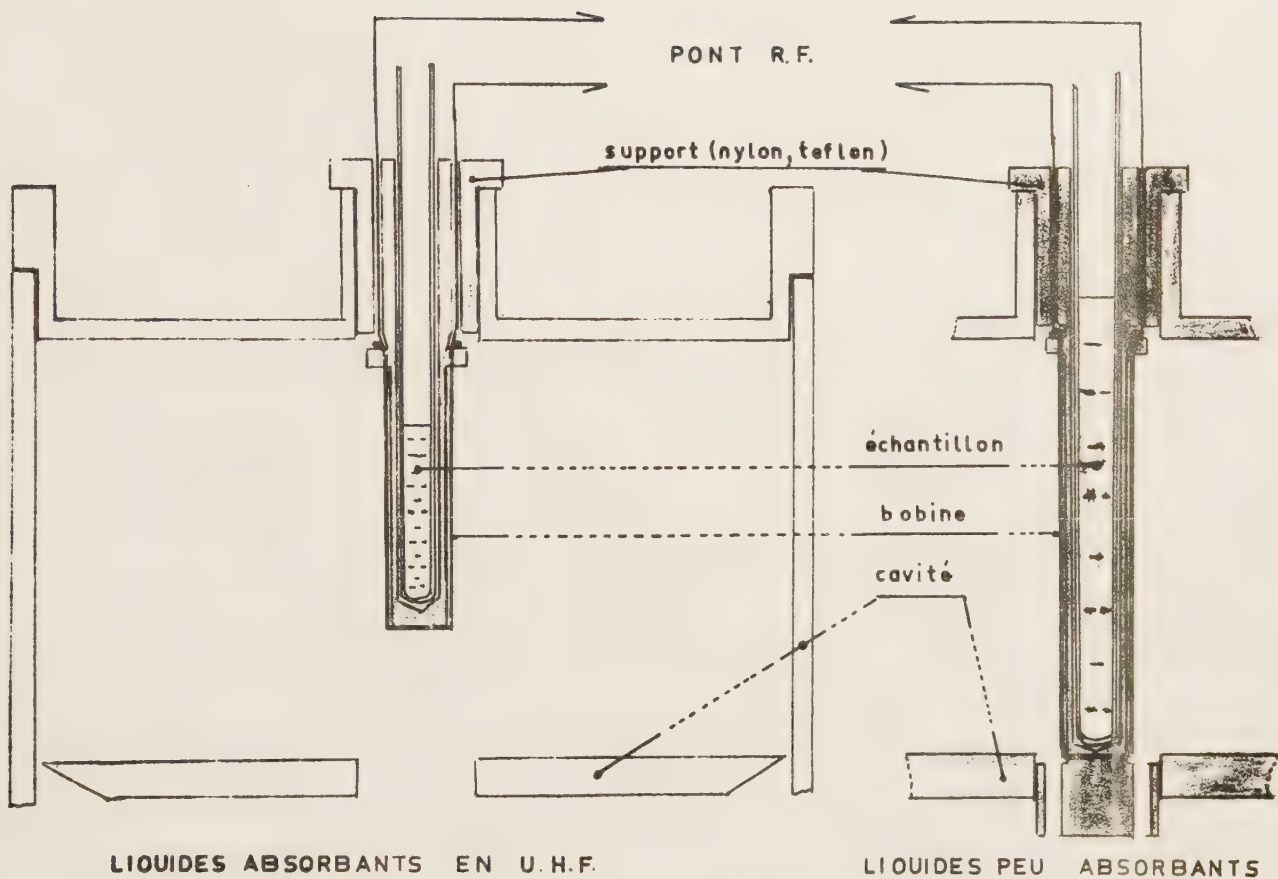


FIG.3 FORME DES BOBINES DE RMN pour deux cas expérimentaux

La bobine est réalisée sur un support en téflon (pour l'étude du proton) ou en nylon (pour les études du fluor et du ^{13}C) et noyée dans un isolant ; le support peut recevoir un tube de verre très mince contenant l'échantillon. Le diamètre de l'échantillon est inférieur à 2,5 mm si le solvant est très absorbant en ultra haute fréquence, pour atteindre 3,5 mm si le solvant est peu absorbant. L'échauffement du liquide est en effet important, et nous avons du utiliser un courant d'azote froid et sec, dès que la puissance U. H. F. dépassait 0,5 watt, afin de refroidir bobine et échantillon.

II - EMETTEUR ET RECEPTEUR :

1°) L'émetteur est un générateur H. F. de type commercial, ayant les meilleures performances possibles.

Nous avons utilisé successivement un générateur à fréquence variable, de bonne stabilité (FERISOL) et un "synthetiseur" à quartz de très haute stabilité (RHODE UND SCHWARZ). Le premier possède un meilleur rapport signal/bruit, surtout vers 14 MHz ; le second est d'une remarquable précision en fréquence (lecture à $\pm 0,25$ Hz ; précision absolue : $\pm 2 \times 10^{-7}$; stabilité relative du quartz : 10^{-8}).

2°) Le récepteur (figures 4 et 5) :

Il consiste en un amplificateur haute fréquence accordé, particulièrement soigné en ce qui concerne le facteur de bruit, et dépourvu de changement de fréquence. Un tel dispositif s'est en effet, révélé à l'usage aussi sensible et surtout plus fidèle qu'un récepteur à changement de fréquence que nous avions primitivement construit, ainsi qu'aux meilleurs récepteurs commerciaux à changement de fréquence multiple que nous avons eu l'occasion d'expérimenter

...

(National NC 400, par exemple). De plus, il a l'avantage de se saturer difficilement, même aux niveaux d'entrée élevés consécutifs à un désaccord contrôlé du pont.

En fait, nous avons réalisé deux amplificateurs, l'un pour la bande de fréquences s'étendant de 12 à 16 MHz, l'autre pour la bande de fréquences de 2 à 4 MHz. (ces fréquences correspondent aux divers noyaux étudiés dans un champ de l'ordre de 3 300 gauss). L'adaptation de l'impédance d'entrée à celle de la sortie du pont est la meilleure possible. Le tube d'entrée est une pentode à faible bruit, de type E 810 F, utilisée habituellement dans les amplificateurs vidéo fréquence à large bande. En raison de la pente élevée de ce tube, un blindage très rigoureux de tous les éléments est indispensable, ainsi que le découplage énergique des tensions d'alimentation (toutes sont régulées à 1 millivolt près, environ). Le gain de l'amplificateur est réglable par plots, grâce à une décade de résistances, depuis 10^3 jusqu'à 5×10^4 pour l'amplificateur à 14 MHz et depuis 10^4 jusqu'à 5×10^5 environ pour l'amplificateur à 3,6 MHz.

La saturation de l'amplificateur -traduite par une non linéarité importante- apparaît pour un signal d'entrée de l'ordre de 0,5 mV dans le premier cas, 50 microvolts dans le second cas, signal sensiblement 100 fois plus grand que les signaux de résonance normalement observés. Le bruit ramené à l'entrée est de $1 \mu V$ crête à crête, environ, à 14 MHz, et $0,2 \mu V$ crête à crête à 3,6 MHz, pour une bande passante de l'ordre de 3 KHz.

3°) La détection :

Puisque nous nous proposons de mesurer l'intensité de signaux R. M. N. -ou plutôt des rapports d'intensité- nous avons

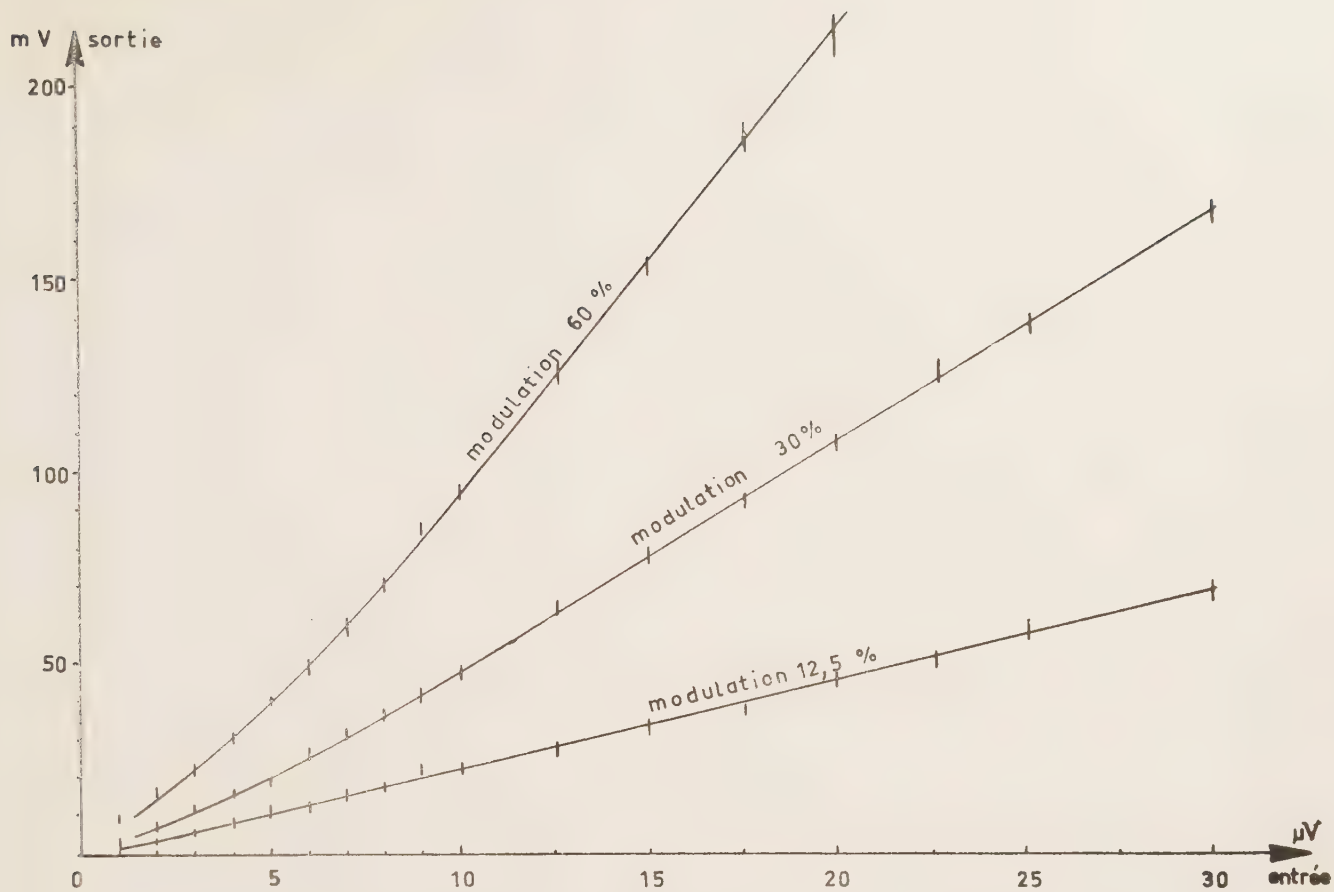


FIG 6 a CARACTERISTIQUE DYNAMIQUE POUR FAIBLES SIGNAUX (1000 hz)

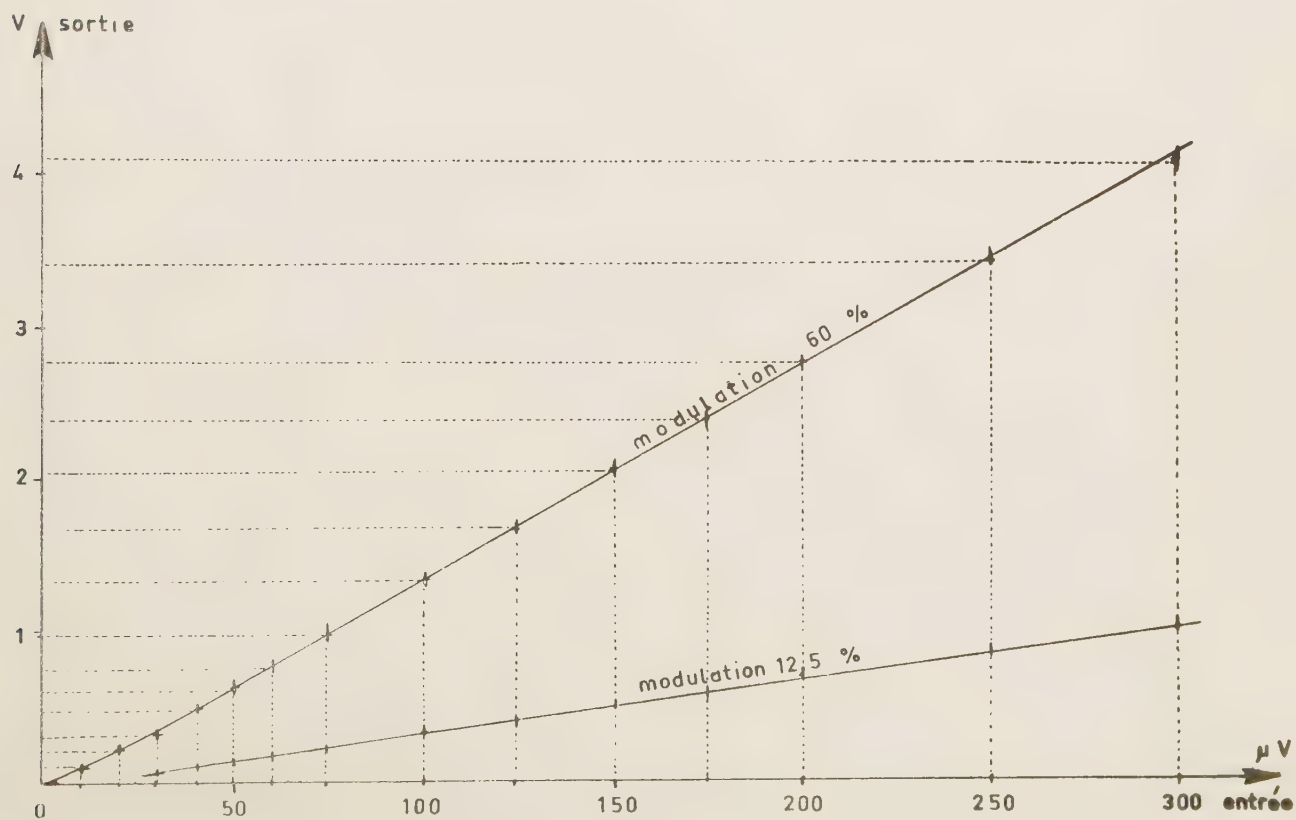


FIG 6 b CARACTERISTIQUE DYNAMIQUE DE DETECTION (fréquence 1000 hz)

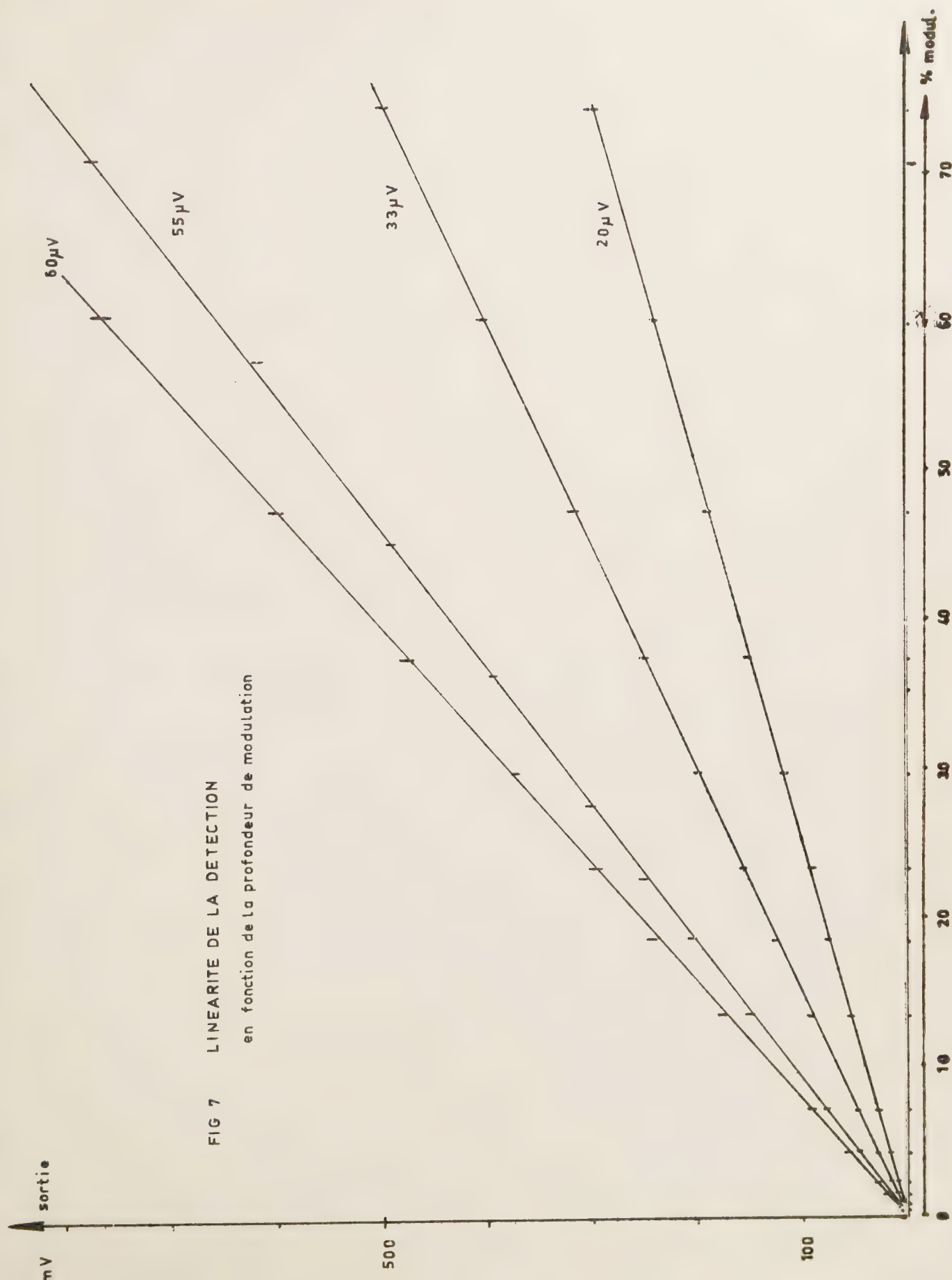


FIG 7 LINEARITE DE LA DETECTION
en fonction de la profondeur de modulation

apporté le plus grand soin à la réalisation de la détection. L'étage détecteur doit en effet, fournir des tensions basses fréquences proportionnelles au taux de modulation de la tension HF, dans une large gamme de taux de modulation (0,5 % à 50 % en pratique). C'est une diode à vide alimentée par transformateur à primaire accordé et secondaire apériodique qui nous a donné les meilleurs résultats, après ajustage de tous les éléments; les caractéristiques de détection précisent les résultats obtenus (figures 6 et 7).

Lorsque le rapport signal/bruit est insuffisant pour une mesure quantitative -en utilisant un simple balayage du champ magnétique (fréquence 1 Hz à 50 Hz)- ou bien lorsque la dérive est trop importante, nous avons utilisé à la suite de la détection normale une détection à bande étroite de type synchrone, que nous décrivons maintenant plus en détail.

III - DETECTION SYNCHRONE A BANDES LATERALES :

L'avantage d'une modulation audiofréquence du champ continu est d'éliminer les dérives et de réduire la bande passante, et donc d'augmenter substantiellement le rapport signal/bruit, spécialement lorsque le bruit à basse fréquence est prédominant.

La technique de détection de type "lock-in" est extrêmement répandue dans tous les laboratoires, et nous n'y reviendrons pas ici ; notons simplement que si l'on désigne par :

$$B_M = \frac{\omega_M}{\gamma} \quad \text{l'amplitude du champ de modulation}$$

$$\Omega \quad \text{la fréquence de modulation}$$

$$\omega_1 = \frac{1}{T_1} \quad \left. \vphantom{\omega_1} \right\} \text{l'inverse des temps de relaxation}$$

$$\omega_2 = \frac{1}{T_2}$$

...

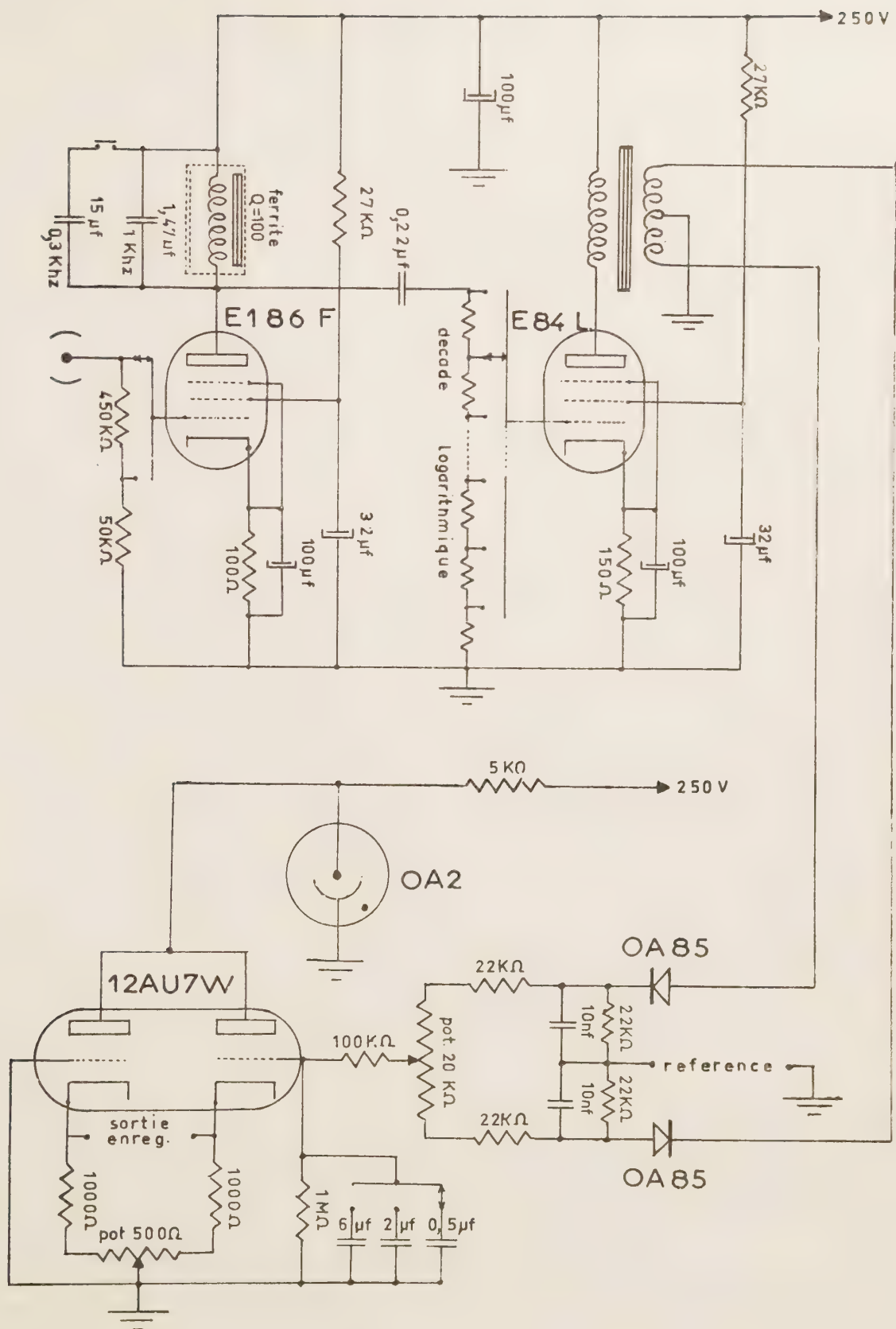


FIG. 9

DETECTION SYNCHRONE

2 Amplificateur sélectif et détecteur

la modulation lock-in est applicable dans la mesure où :

$$\begin{aligned} \omega_1 &<< \omega_2 \\ \Omega &<< \omega_1, \omega_2 \end{aligned}$$

Dans le cas de la R. M. N. des liquides, il est clair que cette technique n'est pas applicable -exception faite pour les liquides à temps de relaxation très court : cas du fluor avec échange chimique, ou bien solvant fortement dopé en impuretés paramagnétiques. Si l'on choisit $\omega_M > \omega_2$ et $\Omega > \omega_2$, le phénomène change totalement d'aspect, et il est préférable de reprendre la résolution des équations de Bloch en présence de modulation.

En désignant par B_1 l'intensité du champ radiofréquence

M_0 l'aimantation statique à l'équilibre

$$\left. \begin{array}{l} T_1 \\ T_2 \end{array} \right\} \text{ les temps de relaxation}$$

$\Delta\omega = \gamma B_0 - \omega$ l'écart à la condition de résonance

$$\beta = \frac{\gamma B_1}{\Omega} \quad \text{paramètre sans dimension}$$

$m_1 = v + iu$ composante transversale de l'aimantation.

On montre alors (4, 5, 6, 7) que la solution la plus générale de l'équation de Bloch est, sous l'approximation $\gamma B_1 \ll \omega_M$ et $\Delta\omega(t)$ très lentement variable :

$$m_1 = \gamma B_1 M_0 T_2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{J_k(\beta) J_1(\beta) \left[1 - i (\Delta\omega + k\Omega) T_2 \right] e^{i(k-1)\Omega t}}{1 + (\Delta\omega + k\Omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_k^2(\beta)}$$

$J_k(\beta)$ sont les fonctions de Bessel de première espèce.

Le signal habituel de résonance magnétique nucléaire, obtenu par la méthode de détection stationnaire, est le signal obtenu par les conditions $\beta = 0$, $k = 1 = 0$, et l'on retrouve bien :

$$m_1 = \gamma B_1 M_0 T_2 \frac{1 - i \Delta \omega T_2}{1 + (\Delta \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

Dans le cas général, il apparaît donc un spectre étendu de raies de résonance, toutes distantes de multiples de Ω , que l'on interprète comme une superposition de bandes latérales de résonance. L'amplitude de chacune dépend de B_1 et de l'indice de modulation $\frac{\omega_M}{\Omega}$.

Le signal à fréquence Ω correspondant à la résonance centrale est donné par :

$k = 0$ (signal de résonance pour $\Delta \omega = 0$) soit

$$(m_1)_{\Omega}^0 = \gamma B_1 M_0 T_2 \times \frac{J_0 J_1 \left[1 - i (\Delta \omega) T_2 \right] e^{-i\Omega t} + J_0 J_{-1} \left[1 - i (\Delta \omega) T_2 \right] e^{i\Omega t}}{1 + (\Delta \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_0^2 (\beta)}$$

soit

$$(m_1)_{\Omega}^0 = - \gamma B_1 M_0 T_2 \frac{J_0 J_1 \sin \Omega t (1 - i (\Delta \omega) T_2)}{1 + (\Delta \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_0^2 (\beta)}$$

Le signal à fréquence Ω , correspondant à la première bande latérale, est donné par :

$k = 1$ (résonance pour $\Delta \omega + \Omega = 0$), soit :

$$(m_1)_{\Omega}^{+1} = + \gamma B_1 M_0 T_2 \times$$

$$\frac{J_1 J_0 (1 - i (\Delta \omega + \Omega) T_2) e^{+i\Omega t} + J_1 J_2 (1 - i (\Delta \omega + \Omega) T_2) e^{-i\Omega t}}{1 + (\Delta \omega + \Omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_1^2}$$

soit

$$m_1 = \gamma B_1 M_0 T_2 J_1 \times$$

$$\frac{((J_0 + J_2) \cos \Omega t + i (J_0 - J_2) \sin \Omega t) (1 - i (\Delta \omega + \Omega) T_2)}{1 + (\Delta \omega + \Omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 J_1^2}$$

...

Il apparaît que le premier terme est absent si la phase de la détection synchrone est ajustée convenablement par rapport à celle du signal (déphasage de $\frac{\pi}{2}$). Le second terme peut aussi s'annuler si $J_0 - J_2 = 0$, ce qui est possible au premier maximum de J_1 . On peut donc ajuster la modulation pour que cette condition soit réalisée :

$$J_1(1,84) = 0,5819 \text{ et } \beta = 1,84$$

Avec ces réglages, il ne subsiste donc à la fréquence Ω que le signal central. On peut d'ailleurs aussi bien ajuster les paramètres pour annuler le signal central, en ne conservant que la première bande latérale ; le zéro de J_0 à lieu en effet pour

$$\beta = 2,405$$

Cette méthode de détection est très utilisée en R. M. N. de haute résolution (8), (5), mais il faut remarquer que dans le cas de l'utilisation d'une méthode de pont, l'accord du pont doit être réalisé rigoureusement sur l'un ou l'autre des modes d'absorption ou de dispersion. De plus, les réglages de l'amplitude de modulation et de la phase de la détection sont extrêmement critiques, de sorte que l'usage de cette technique est assez délicat dans les expériences que nous nous proposons de réaliser.

Les enregistrements de la figure 10 donnent l'aspect du signal pour les deux réglages optima ainsi que pour un réglage arbitraire de la phase de la détection. Le signal est celui de l'eau légèrement dopée en nitrate ferrique, à N/1000 environ.

Expérimentalement, nous avons d'ailleurs constaté que le réglage du deuxième type était obtenu plus rapidement et plus aisément que le réglage du premier type.

...

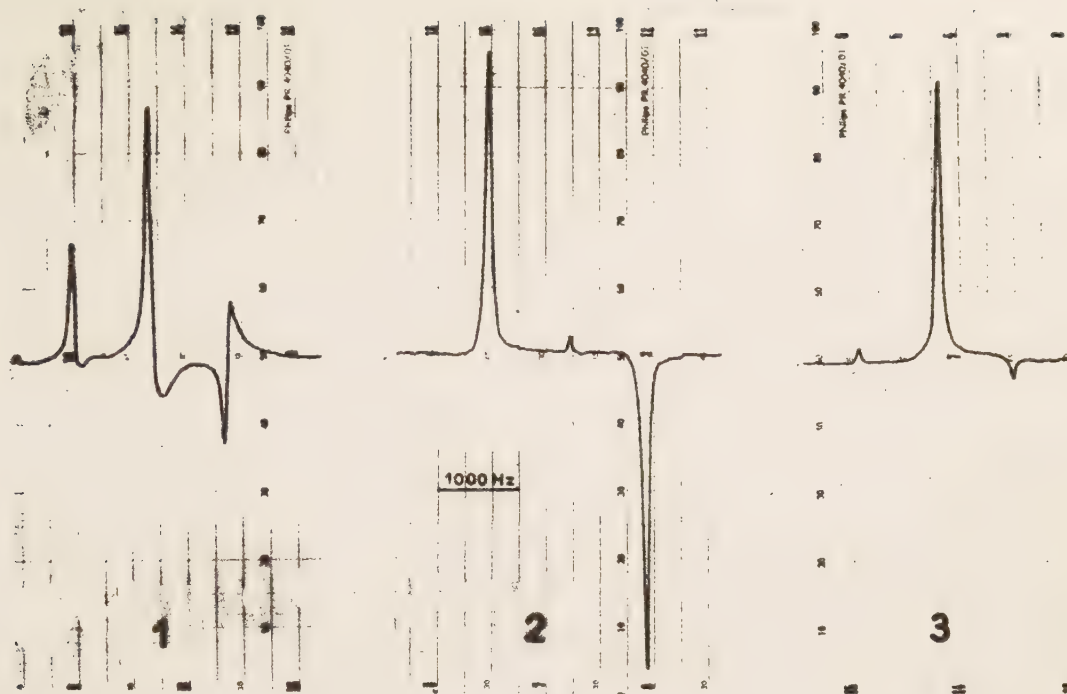


Fig.10 Différentes formes des signaux obtenus par la détection synchrone à bandes latérales.

Ceci est en bon accord avec le résultat, qui prévoit une seule condition concernant l'indice de modulation pour obtenir le réglage (2), alors que deux conditions doivent simultanément être réalisées pour obtenir le réglage (3).

Nous précisons sur les figures 8 et 9, les éléments principaux du détecteur synchrone ; les circuits sont naturellement identiques à ceux d'un lock-in ; les circuits de réglage de phase et d'amplitude sont néanmoins beaucoup plus précis. La fréquence de fonctionnement est soit 320 Hz, soit 1 000 Hz, et la sortie du détecteur est appliquée à l'enregistreur par l'intermédiaire d'un étage cathodyne symétrique.

La modulation est appliquée à l'échantillon aux moyens de deux bobines, placées directement sur la cavité de mesure, approximativement en position d'Helmholtz (cf. schéma et photographie de la cavité, dans le chapitre concernant le spectromètre R. P. E.). La présence d'une masse importante de cuivre constituant le corps de la cavité diminue la pénétration du champ de modulation à l'intérieur, au niveau de l'échantillon ; ceci

nécessite une augmentation de la puissance de modulation et produit parfois une microphonie de la cavité.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- 1 H. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound - Phys. Rev. 73, p678
1948
- 2 H. Soutif - Thèse, Paris 1950
- 3 P. Grivet "La résonance Paramagnétique Nucléaire", C. N. R. S.
1955
- 4 F. Primas - Helv. Phys. Acta. 31, p 17, 1958
- 5 W. A. Anderson - "N. M. R. and E. P. R. spectroscopy" Varian
Ass. p 180, Pergamon 1960
- 6 K. V. Vladirmiski - Transl. Sov. Phys. J. E. T. P., 6, p 412,
1958
- 7 R. V. Pound - Rev. Sci. Instr., 28, p 906, 1957
- 8 L. F. Johnson - "N. M. R. and E. P. R. Spectroscopy" Varian
Ass. p 185, Pergamon 1960

LE SPECTROMETRE A RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE

Comme nous l'indiquions au début de cette partie technique, le système ultra haute fréquence doit à la fois permettre la détection de centres paramagnétiques et servir de pompage pour la résonance nucléaire ; ces deux exigences conditionnent sa réalisation.

I - LA SOURCE DE PUISSANCE R. F. :

Afin de couvrir tous les cas expérimentaux, nous avons utilisé comme générateur d'ondes centimétriques tantôt un klystron, tantôt un magnétron à fonctionnement continu.

1°) Le klystron :

Il s'agit d'un modèle reflex à moyenne puissance (Varian V 58 C) ; Il délivre en effet une puissance maximum de 600 milliwatts à 10 gigahertz. Ses tensions d'alimentation sont très soigneusement régulées au moyen d'alimentations réalisées au laboratoire,

- la tension négative de 500 volts de la cathode est produite par une alimentation régulée à tubes avec un "ripple" inférieur à 2 millivolts et un taux de stabilisation de l'ordre de 400.
- la tension réflecteur est fournie par des piles.
- la tension de chauffage est régulée par semiconducteurs (taux de régulation 150 ; ronflement inférieur à 100 μ V).

...

De plus, le klystron est stabilisé thermiquement par immersion dans un bain d'huile refroidi par courant d'eau ; l'effet de ce thermostat est particulièrement bénéfique tant en ce qui concerne la stabilité en fréquence et en puissance, que la longévité du tube. La stabilité en fréquence est d'ailleurs rendue presque parfaite par une stabilisation électronique : le klystron est "verrouillé" en phase sur un harmonique élevé d'un oscillateur à quartz soigneusement thermostaté ("Synchronizer" Dymec).

La puissance de 600 milliwatts est suffisante pour amener à un taux de saturation élevé la plupart des résonances électroniques de radicaux libres que nous avons utilisés ; nous avons donc très largement fait usage de ce klystron dans nos travaux.

2°) Le magnétron est un modèle à fonctionnement continu de moyenne puissance (type Mullard JPT 9 C1) soit 12 watts au maximum. Il est refroidi par air forcé, et sa stabilité est assez bonne en moyenne. Par contre, son bruit est élevé. La modulation résiduelle à 50 Hz a été diminuée par l'emploi d'une tension de chauffage et d'une tension de cathode soigneusement régulées ; une cavité à haute surtension (mode TE 0_{12}) placée en transmission sur le guide d'ondes de sortie améliore la stabilité moyenne, en absorbant sensiblement la moitié de la puissance (fig. 1).

Nous avons utilisé ce magnetron pour approcher le taux de saturation limite, en fait, l'échauffement de l'échantillon est tel qu'il faut réduire au minimum le temps d'application de la puissance ultra haute fréquence, ce qui limite d'ailleurs la précision de ces mesures.

II - LES CIRCUITS ULTRA HAUTE FREQUENCE :

1°) Le spectromètre R. P. E- est d'un type désormais classique

(1) à (5) . Il utilise cependant un circulateur à ferrite comme élément central, à la différence d'autres montages : il est important, en effet, d'utiliser au niveau de l'échantillon toute la puissance fournie par la source, ce qui élimine le "té magique" ; nos premières mesures ont néanmoins été effectuées avec un tel té hybride.

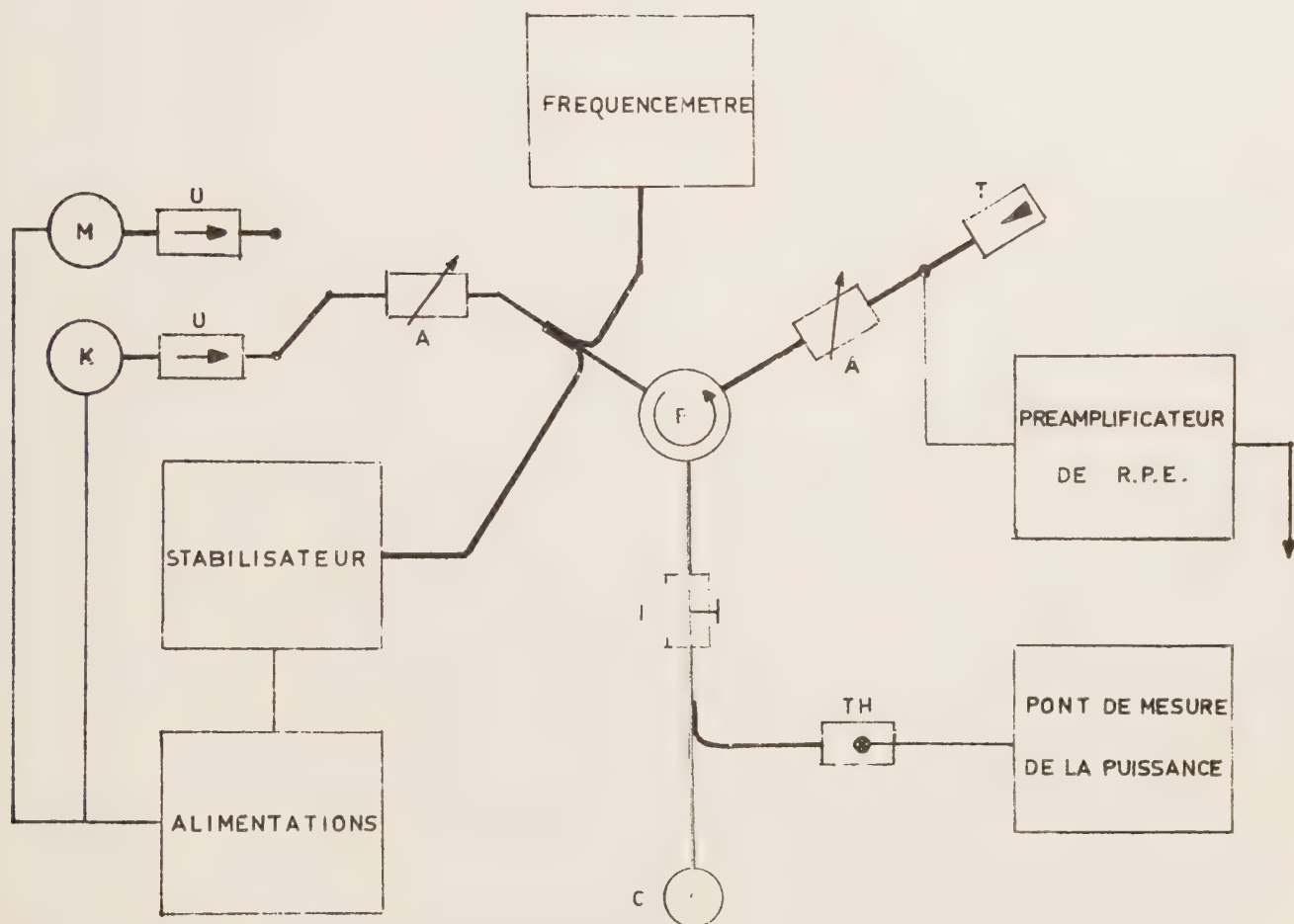
- l'atténuateur est un modèle étalonné, à lame tournante, et capable de dissiper 10 watts en régime permanent.
- un coupleur soigneusement étalonné permet de mesurer la puissance grâce à un thermistor et un pont de mesure.

2°) La cavité :

Après de nombreux essais et réalisations, nous avons adopté une cavité fonctionnant en mode TE_{011} , et réalisée en cuivre pur par galvanoplastie sur duralumin. La surtension obtenue à vide est voisine de 15 000 ; la bobine et l'échantillon étant en place, elle atteint encore 5 000.

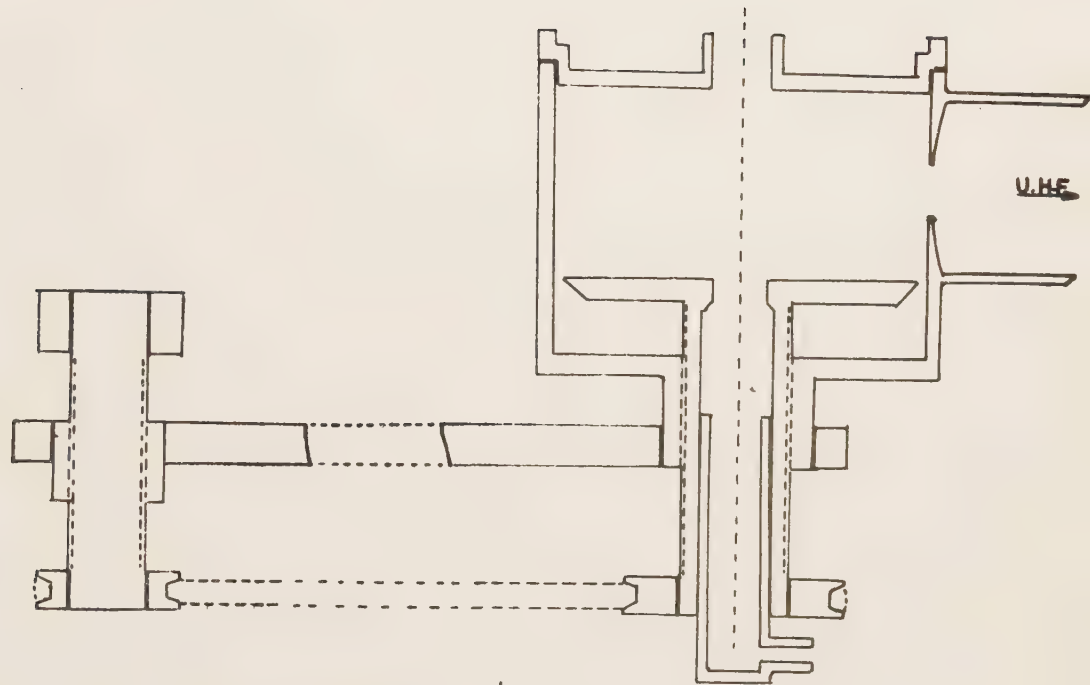
La rotation du piston (réalisé en AU4G pur) est commandée à distance, par courroie, en dehors de l'entrefer de l'électroaimant. En outre, une canalisation à joint tournant aménagée dans le piston permet la circulation du courant d'azote de refroidissement, dans le cas où cela est nécessaire.

L'utilisation de cuivre pur, à défaut de laiton absolument pur, s'est révélée indispensable pour la réalisation de cette cavité ; en effet, la teneur élevée en impuretés ferromagnétiques des meilleurs laitons commerciaux altère beaucoup l'homogénéité du champ magnétique au niveau de l'échantillon ; dans quelques cas même, il n'a



APPAREILLAGE ULTRAHAUTE FREQUENCE

A: atténuateur C: cavité I: adaptateur K: klystron M: magnetron T: terminaison
 F: circulateur à ferrite U: coupleur unidirectionnel TH: thermistance



CAVITE DE MESURE ET DISPOSITIF D'ACCORD

pas été possible d'observer de signal de résonance nucléaire dans une cavité en laiton. Le cuivre pur étant inapte à la réalisation d'un filetage, nous avons du rapporter la commande à vis micrométrique du piston, réalisé en AU4G, ainsi que le piston d'accord, en même matière.

III - SENSIBILITE DU SPECTROMETRE A RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE :

L'appareillage utilisé en spectromètre est particulièrement sensible, du moins lorsqu'on l'utilise avec le klystron, et avec une puissance de quelques milliwatts. La sensibilité la plus grande est atteinte lorsqu'on utilise une diode à jonction résonante (Philco 4154) dont le bruit basse fréquence est particulièrement réduit ; cette sensibilité est alors voisine, avec un balayage 50 Hz, de celle d'un spectromètre fonctionnant avec une diode classique (Sylvania 1N23D) avec détection synchrone basse fréquence, et évaluée à 3.10^{14} dB centres paramagnétiques (6).

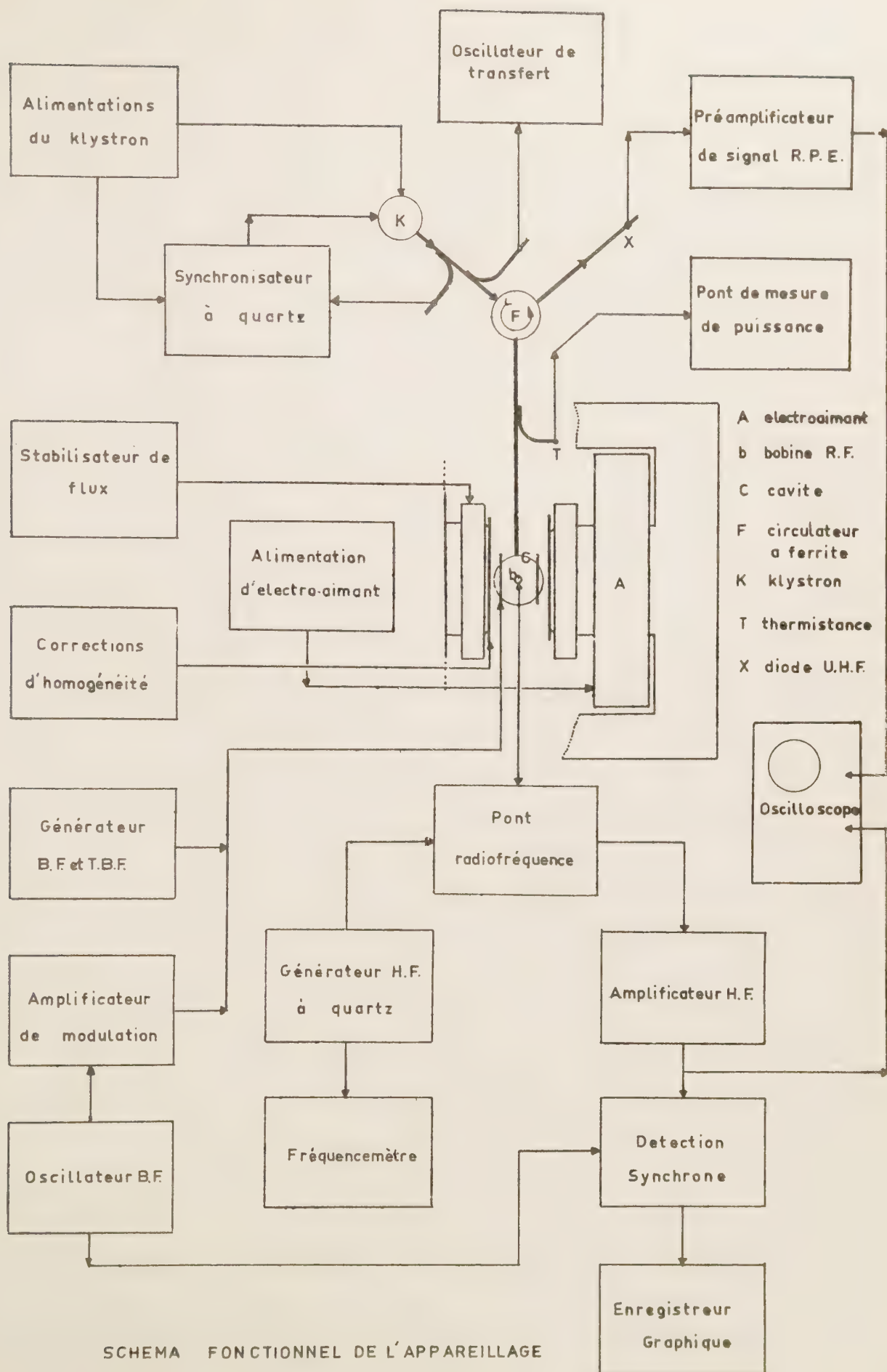
IV - ELECTROAIMANT ET DISPOSITIFS ANNEXES :

Nous avons d'abord utilisé un électroaimant à pièces polaires de 15 cm de diamètre, et excité par une alimentation haute tension (Varian 6 pouces avec alimentation V 2200 A) dont la stabilité est particulièrement bonne. Toutefois, en raison du faible volume de bonne homogénéité de cet électroaimant, avec un entrefer de 5,8 cm, nous avons ensuite adopté un électroaimant à pièces polaires de 23cm, à champ corrigé par "shims" mécaniques et par bobines d'homogénéité. Cet électroaimant, de type Varian 9 pouces, est excité par une alimentation basse tension transistorisée (Varian V2600) dont le comportement en R. M. N. est très satisfaisant, en raison de la grande vitesse de variation des petites perturbations

résiduelles du champ magnétique ; nous avons du corriger ces variations au moyen d'un stabilisateur de flux, bien que nos études ne concernent que la R. M. N. sous faible résolution.

Le balayage en champ est réalisé soit par le stabilisateur de flux lui-même (injection d'une tension continue à l'entrée), soit par un système de bobines placées autour de la cavité et alimentées par un générateur à très basse fréquence, assez puissant.

La mesure des fréquences est confiée à un fréquencemètre compteur, associé à un oscillateur de transfert pour les fréquences élevées ; de la sorte, et même si par accident le quartz étalon se trouvait dérégulé, nous conservons le bon rapport entre la radiofréquence et l'ultra haute fréquence.



En résumé, l'appareillage que nous avons construit et mis au point a des performances conformes à celles que nous attendions,

- sa sensibilité en R. M. N. est satisfaisante, en dépit du faible volume de l'ensemble bobine-échantillon, et nous a permis de détecter des signaux extrêmement faibles, comme nous le verrons au chapitre VII.
- sa sensibilité en R. P. E. est particulièrement bonne, compte tenu de la simplicité du spectromètre et de la nature de l'application envisagée ; cette propriété facilite nos réglages et nos mesures en effet Overhauser. Ce résultat est dû essentiellement au choix des composants ultra haute fréquence les plus importants : circulateur à ferrite, stabilisateur de klystron à quartz, diode de détection à faible bruit en particulier.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- 1 D. J. Ingram - "Free Radicals" Butterworths London 1958
- 2 G. Berthet - Thèse Paris 1957
- 3 G. Feher - Bell. Syst. Techn. J. 36, p 449, 1957
- 4 F. A. Nelson - "N. M. R. and E. P. R. spectroscopy" Varian Ass.
p 191, Pergamon 1960
- 5 R. Freymann et M. Soutif - "La spectroscopie Hertzienne" Dunod
Paris 1960
- 6 H. Robert - Mémoire C. N. A. M. Clermont-Ferrand 1963.

TROISIEME PARTIE :

LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

POLARISATION DYNAMIQUE DES PROTONS

Dans ce chapitre nous rapporterons et analyserons les résultats de nos mesures sur des alcools dopés avec des ions semiquinoniques. Nous envisagerons aussi un phénomène lié à un cas particulier de polarisation dynamique en phase solide.

I - LES IONS SEMIQUINONNIQUES :

Ces radicaux ont été largement étudiés en R. P. E., d'abord par Fraenkel et Venkataraman, puis par Wertz et d'autres auteurs (1) à (7) ; diverses recherches de R. P. E. concernant ces semiquinones étant également menées au laboratoire (8), (9), (11) nous avons été conduits à les utiliser en polarisation nucléaire dynamique ; leur faible largeur de raie et la bonne stabilité de plusieurs d'entre eux sont d'ailleurs des éléments favorables qui les désignent pour cette utilisation. Nous allons tout d'abord préciser les conditions de préparation et les caractéristiques propres des semiquinones, en fonction des exigences de la polarisation nucléaire dynamique.

Les ions semiquinoniques radicaliques s'obtiennent (2), (4), (5), (10) aisément par oxydation à l'air d'une solution de l'hydroquinone correspondante, en milieu basique. Cette nécessité d'un milieu basique limite le choix du solvant ; pratiquement, il est possible d'utiliser soit l'eau, soit d'un des alcools méthylique et éthylique. Toutefois, les ions di-tert-butyl 2.5. semiquinone et ...

di-tert-pentyl 2.5. semiquinone, bien que se préparant en milieu alcoolique, restent stables lorsque nous introduisons dans la solution une forte quantité d'un autre solvant, par exemple 2 à 10 volumes d'hydrocarbures aromatiques, ou leurs dérivés halogénés ; tous les autres ions semiquinoniques que nous avons eu l'occasion d'expérimenter se détruisent rapidement dans un milieu non polaire.

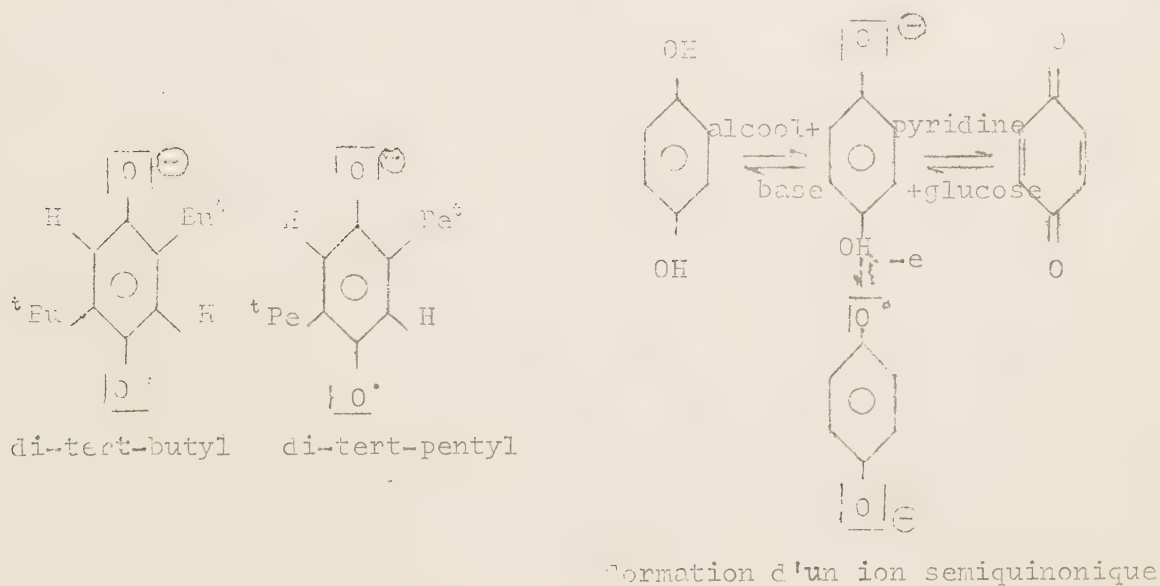


Figure 1

Le schéma théorique de la formation d'un ion semiquinonique est rappelé sur la figure 1, selon les hypothèses de Michaelis (10). Toutefois, ce schéma laisserait supposer que le produit final vers lequel évoluent les ions radicaliques est la quinone, ou bien l'hydroquinone ; en fait, on assiste aussi à la formation de produits secondaires, en particulier éthoxy ou méthoxy quinones (8), (9) et polymères.

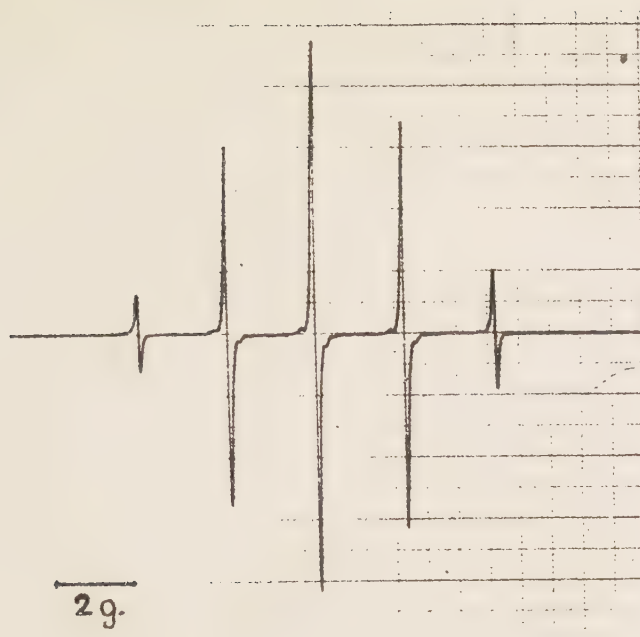
Il est aussi possible de préparer le sel de sodium de l'hydroquinone (11), (13). Il suffit pour cela de dissoudre l'hydroquinone, à saturation, dans l'éther et de verser dans cette solution une solution concentrée de soude dans l'éthanol pur ; il précipite un solide bleu, que l'on identifie au sel de sodium de l'hydroquinone cristallisé avec une certaine proportion d'hydroquinone. Ce sel, conservé à l'abri de l'air, donne par dissolution dans un alcool une forte proportion d'ions semiquinoniques ; cette particularité le rend d'une utilisation commune pour la polarisation dynamique.

Nous reproduisons sur la figure 2 les spectres de résonance paramagnétique électronique, de différents ions semiquinoniques, souvent étudiés :

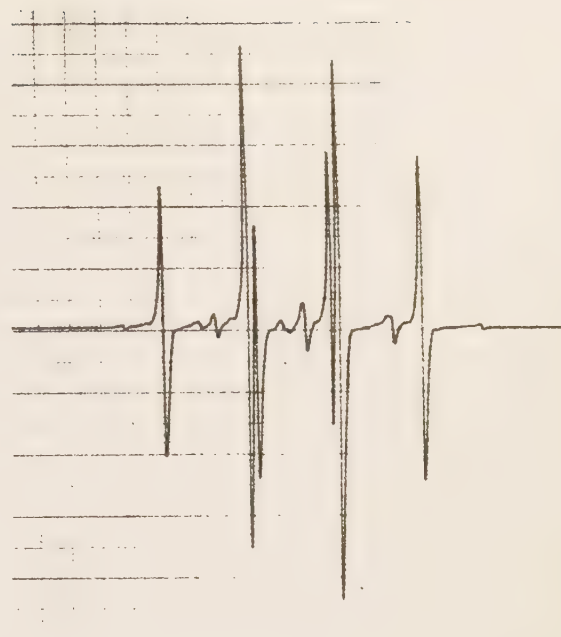
- benzosemiquinone
- monochlorosemiquinone
- dichlorosemiquinone
- tetrachlorosemiquinone
- di tert butyl semiquinone
- monométhylsemiquinone
- naphtosemiquinone

Leur efficacité pour l'effet Overhauser est inégale ; en fait, seuls les six premiers se sont révélés avantageux, les autres présentant une trop grande multiplicité des composantes hyperfines, et nous n'analyserons dans les paragraphes suivants que les résultats se rapportant à trois d'entre eux.

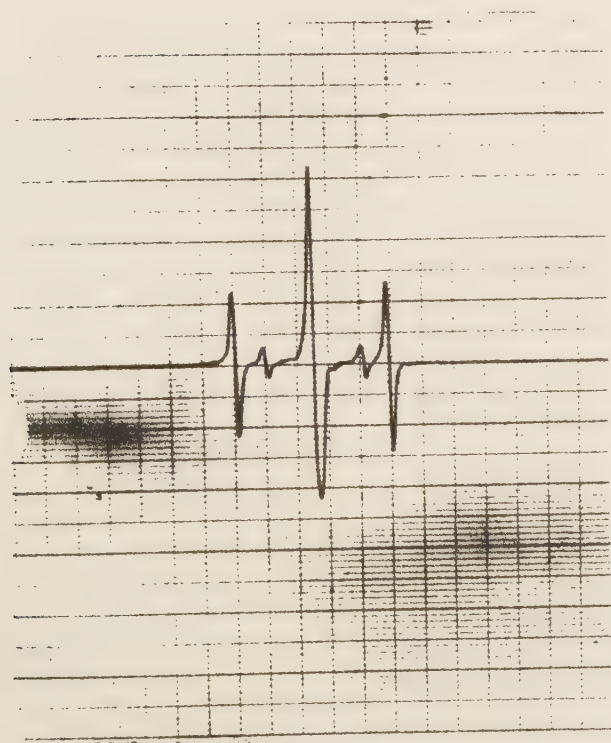
...



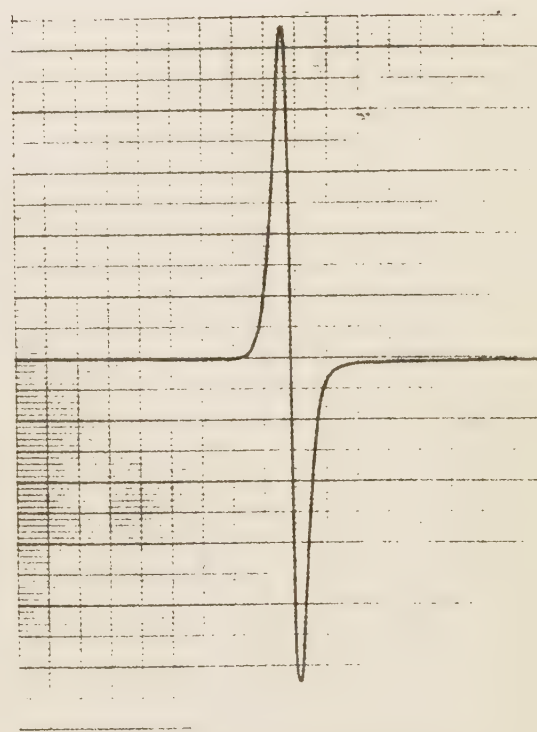
a) benzosemiquinone



b) monochlorosemiquinone



c) dichlorosemiquinone

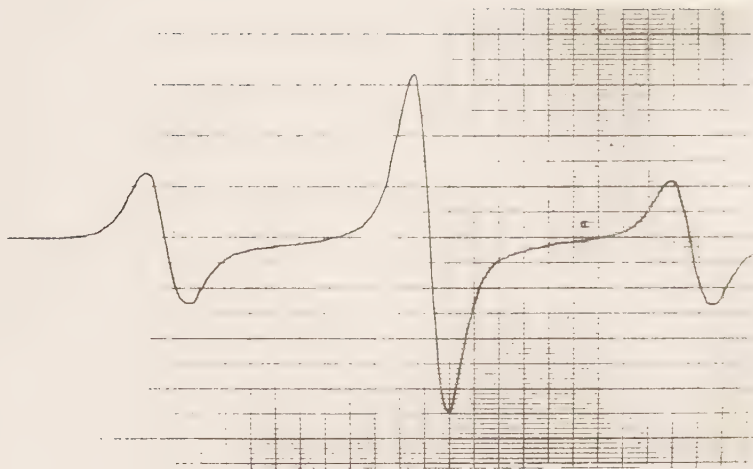


d) tetrachlorosemiquinone

Figure 2

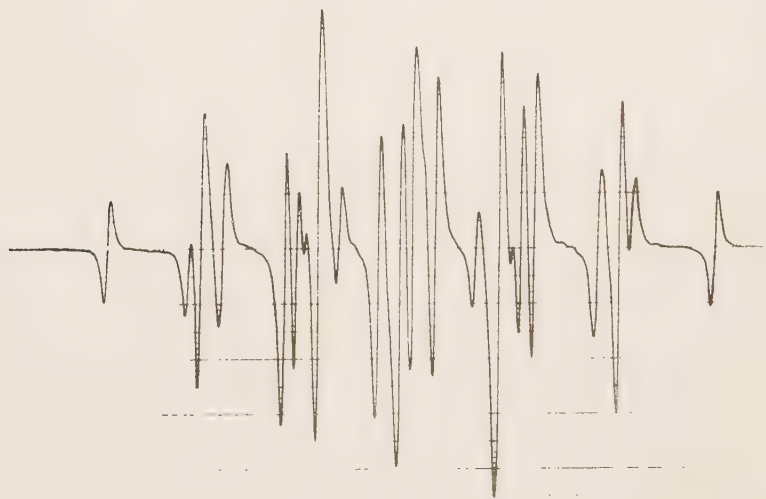
e)

di-tert-butyl-semiquinone



f)

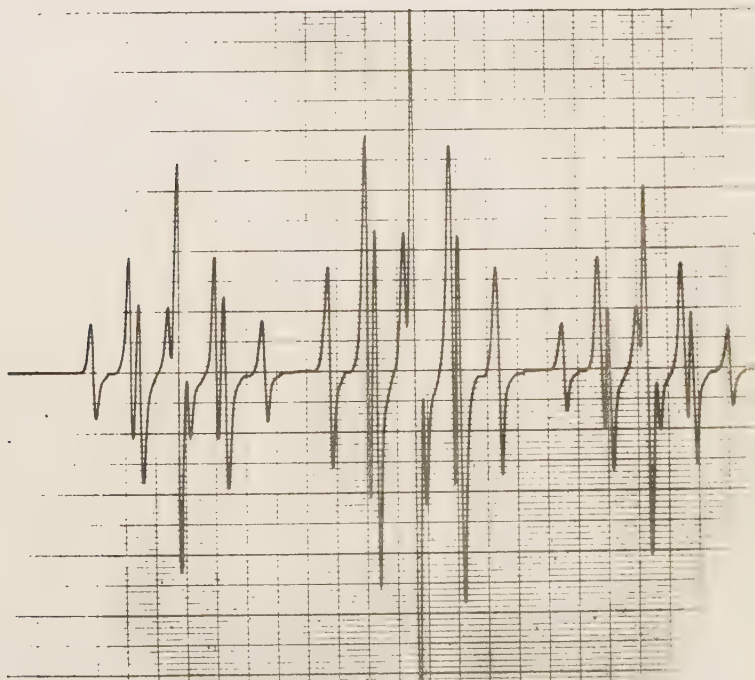
tolusemiquinone (monométhyl)



1g.

g)

Naphtosemiquinone



Des résultats relatifs à l'effet Overhauser des protons en milieu liquide, dans différentes conditions expérimentales, ont déjà été rapportés. Nous décrivons maintenant les résultats que nous avons obtenus en utilisant comme agents polarisants trois semiquinones, et en faisant varier la concentration en radical libre dans le solvant.

II - ETHANOL ET BENZOSEMIQUINONE :

1°) Variation du taux de polarisation avec la concentration en hydroquinone :

Précisons d'abord les conditions de préparation de nos échantillons et notre méthode de mesure. Nous réalisons une série de solutions d'hydroquinone dans l'alcool éthylique, de concentrations connues ; les échantillons sont placés dans des tubes fins, en verre étiré, de diamètre 2,5 mm. Au moment de l'utilisation, nous ajoutons une quantité déterminée (1 à 3 gouttes) d'une solution de soude dans l'éthanol, de concentration connue. La puissance U. H. F. est appliquée progressivement à l'échantillon, et l'accroissement de signal mesuré à chaque étape.

Pour une concentration initiale $M/10$ en hydroquinone dans l'éthanol, et en utilisant uniquement un klystron comme source de puissance U. H. F., nous obtenons les résultats expérimentaux rapportés dans le tableau I et la courbe de la figure 3 ; les valeurs directement mesurées sont l'accroissement A du signal nucléaire et la puissance maximum appliquée, l'atténuation étant lue sur un atténuateur de précision.

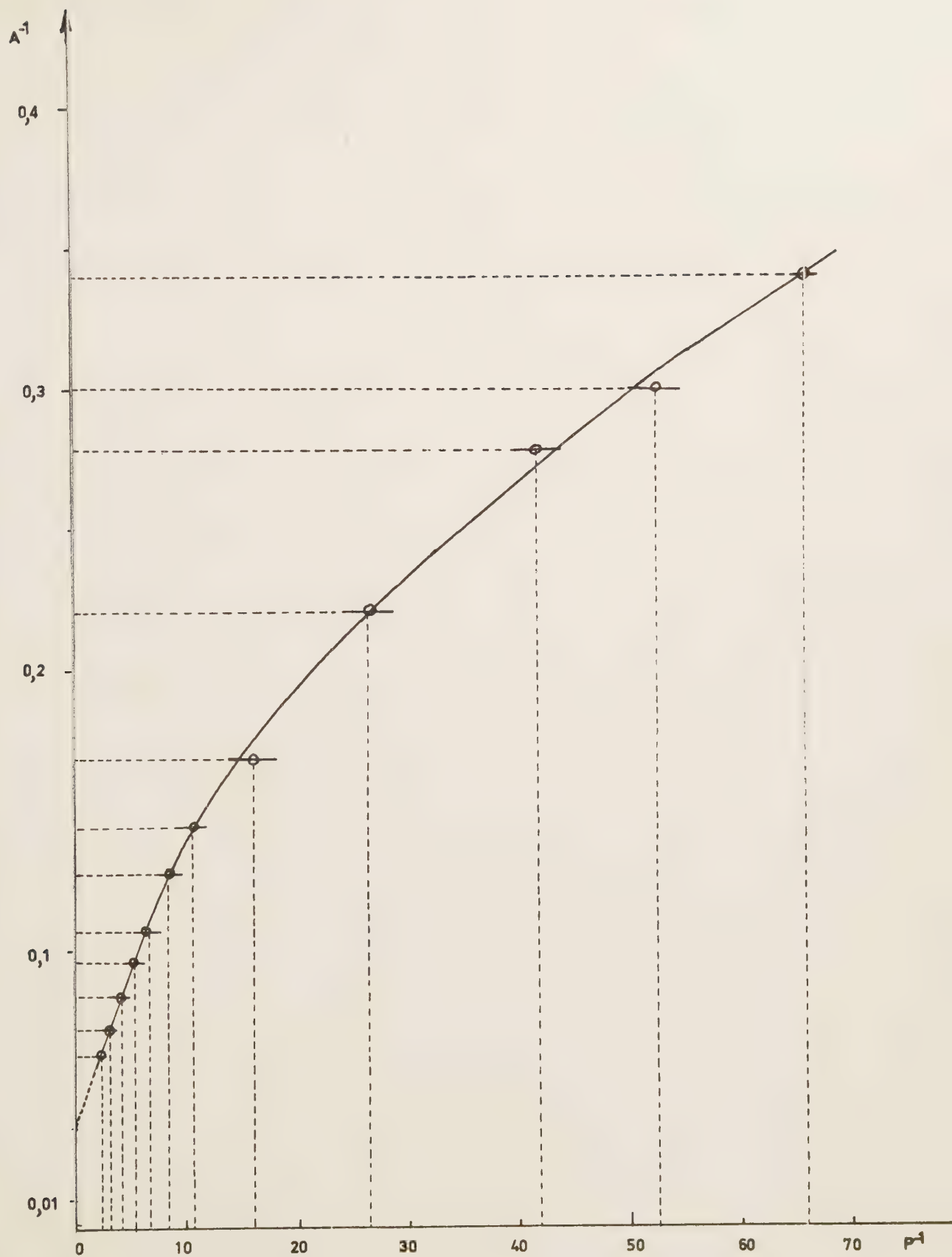


FIG 3 ETHANOL ET HYDROQUINONE M/10 $A^{-1} = f(P^{-1})$

$\frac{P_M}{P}$ décibels.	Puissance P milliwatts.	P^{-1} (mw) ⁻¹	Accroissement de signal A	A^{-1}
22	2,4	417	Inversion.	
20	3,8	264	- 0,66	- 1,52
17	7,6	132	- 1,25	- 0,8
15	12	83,5	- 2,25	- 0,445
14	15,2	66	- 2,9	- 0,34
13	19	52,6	- 3,2	- 0,30
12	24	41,7	- 3,6	- 0,28
10	38	26,4	- 4,5	- 0,22
8	60	16,6	- 6	- 0,166
6	95	10,5	- 7	- 0,143
5	120	8,35	- 7,8	- 0,128
4	152	6,67	- 9,5	- 0,105
3	190	5,26	- 10,5	- 0,095
2	240	4,17	- 12	- 0,083
1	304	3,29	- 14	- 0,0715
0	380	2,64	- 16,3	- 0,0615

Tableau I - Benzosémiquinone, M/10, et éthanol.

Le taux de polarisation atteint, dans ces conditions, est faible. Il ne peut en être autrement, en raison de la large importance de la raie R. P. E. La courbe $|A^{-1}| = f(P^{-1})$ permet d'extrapoler le facteur d'accroissement pour une puissance infinie, soit - 33. Cette valeur est faible par rapport au facteur théorique maximum de - 125 (déterminé par la méthode exposée au chapitre II).

Des mesures similaires ont été faites pour diverses concentrations radicaliques, afin d'obtenir la meilleure efficacité possible. Pour une concentration initiale $\frac{M}{20}$, nous obtenons les résultats du tableau II et de la figure 4.

P_M/P décibels.	Puissance P milliwatts	P^{-1} (mw) ⁻¹	Accroissement A	A^{-1}
22	2,5	400	Inversion	
15	12,6	79	- 2	- 0,5
13	20	50	- 2,7	- 0,37
12	25	40	- 3,1	- 0,32
10	40	25	- 4,5	- 0,225
6	100	10	- 10	- 0,1
4	160	6,3	- 15	- 0,066
3	200	5	- 20	- 0,050
2	250	4	- 24	- 0,042
1	315	3,15	- 29	- 0,036
0	400	2,5	- 36	- 0,028

Tableau II : Benzosemiquinone M/20 et éthanol.

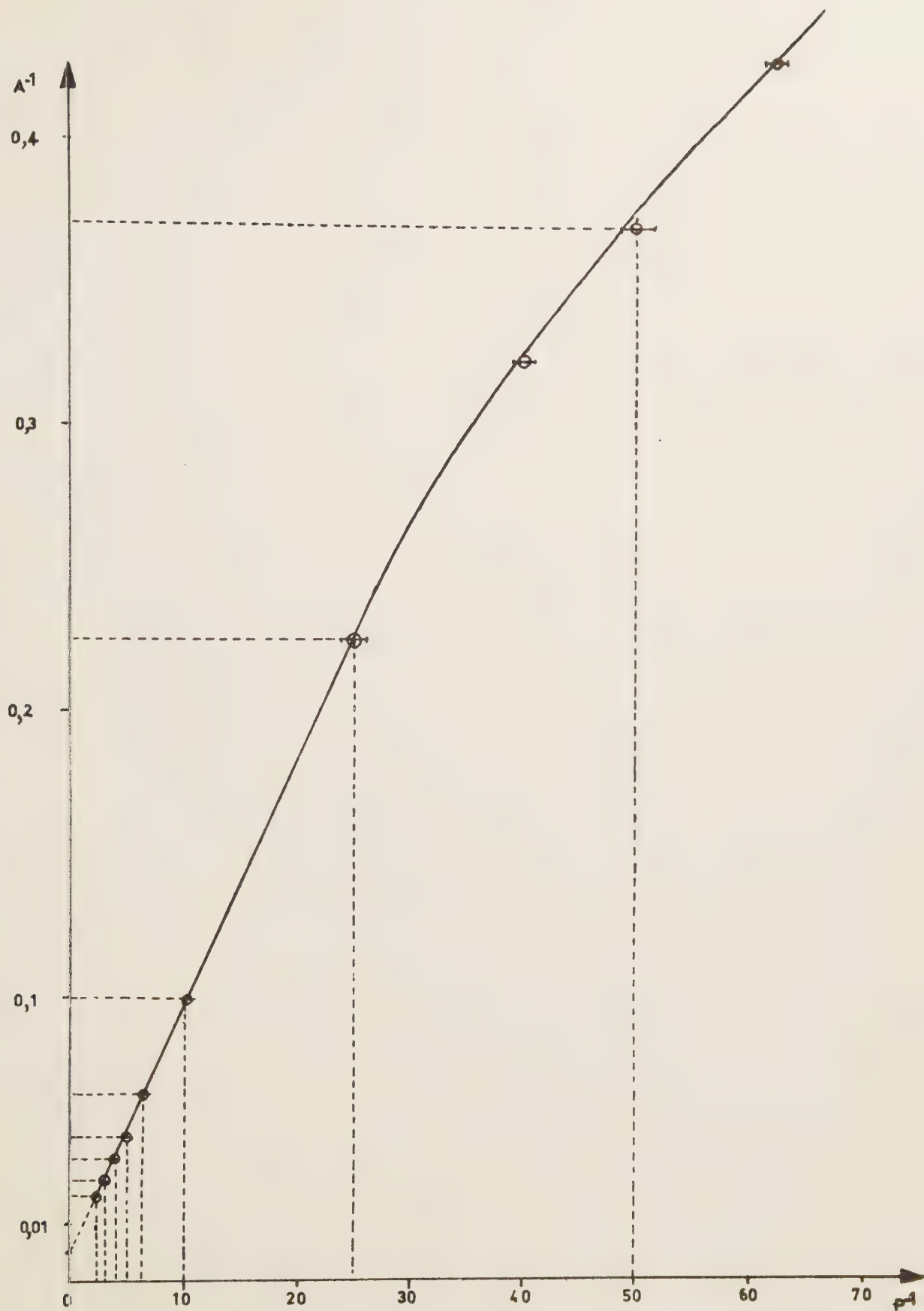


FIG 4 ETHANOL ET HYDROQUINONE M/20 $A^{-1} = f(P^{-1})$

Nous avons tracé les courbes des facteurs d'accroissement en fonction de P^{-1} pour une série d'autres concentrations ; les taux limites extrapolés à partir de ces mesures sont notés dans le tableau III.

Concentration initiale en hydroquinone	Accroissement mesuré pour $P = 400 \text{ mW}$	Accroissement extrapolé
M/10	- 16	- 33
M/20	- 36	- 105
M/50	- 40	- 120
M/100	- 31	- 80
M/200	- 15	- 50
M/500	- 10	- 35

Tableau III : Taux limites de polarisation, extrapolés, en fonction de la concentration.

L'évolution de ce taux d'accroissement avec la concentration est d'ailleurs représenté sur la figure 5 ; cette mesure par extrapolation du taux limite est commode, car elle permet de travailler à faible puissance (moins de 500 mW). Nous avons néanmoins tenté d'obtenir ce taux par une mesure supplémentaire à **forte** puissance, au moyen du magnétron de 10 watts U. H. F. (14).

Il est d'ailleurs possible de calculer la valeur numérique du champ de saturation U. H. F., B_1 , au moyen de la formule

pratique :

$$B_1^2 \simeq 4,55 \frac{1}{\Delta F} \frac{\alpha}{1 + \alpha} P_1$$

α : coefficient de couplage de la cavité, de valeur 0,9 dans nos mesures.

ΔF : bande passante, égale à 1 MHz pour $Q = 10\ 000$.

La composante tournante B_1 vaut donc environ 3,6 gauss : elle est ainsi 10 à 50 fois plus grande que la largeur de raie électronique, suivant la concentration radicalique.

Dans ces conditions, nous obtenons une variation du taux de polarisation en fonction de la concentration très proche de celle obtenue par extrapolation, comme nous pouvons le remarquer sur le graphique où figurent ces deux courbes (fig. 5). Il existe néanmoins un décalage de la seconde (figurée par 0) par rapport à la première (figurée par $\square$) ; nous attribuons cette différence à la variation de température de l'échantillon ; cette température est en effet, beaucoup plus élevée lorsque nous utilisons une puissance hyperfréquence de l'ordre de 6 watts (50 à 70°C). Cette circonstance allonge le temps de relaxation nucléaire de l'alcool, donc améliore le facteur de fuite $1 - \frac{T'_1}{T_1}$. De plus, le facteur de proportionnalité entre le nombre effectif de centres radicaliques et la concentration en hydroquinone n'est pas rigoureusement le même à cette température, en raison de la destruction d'une partie des radicaux libres.

En fait, puisque T'_1 est sensiblement inversement proportionnel à la concentration en centres paramagnétiques, nous devrions nous attendre à ce que la courbe extrapolée soit monotone et décroisse depuis les concentrations les plus fortes jusqu'aux concentrations

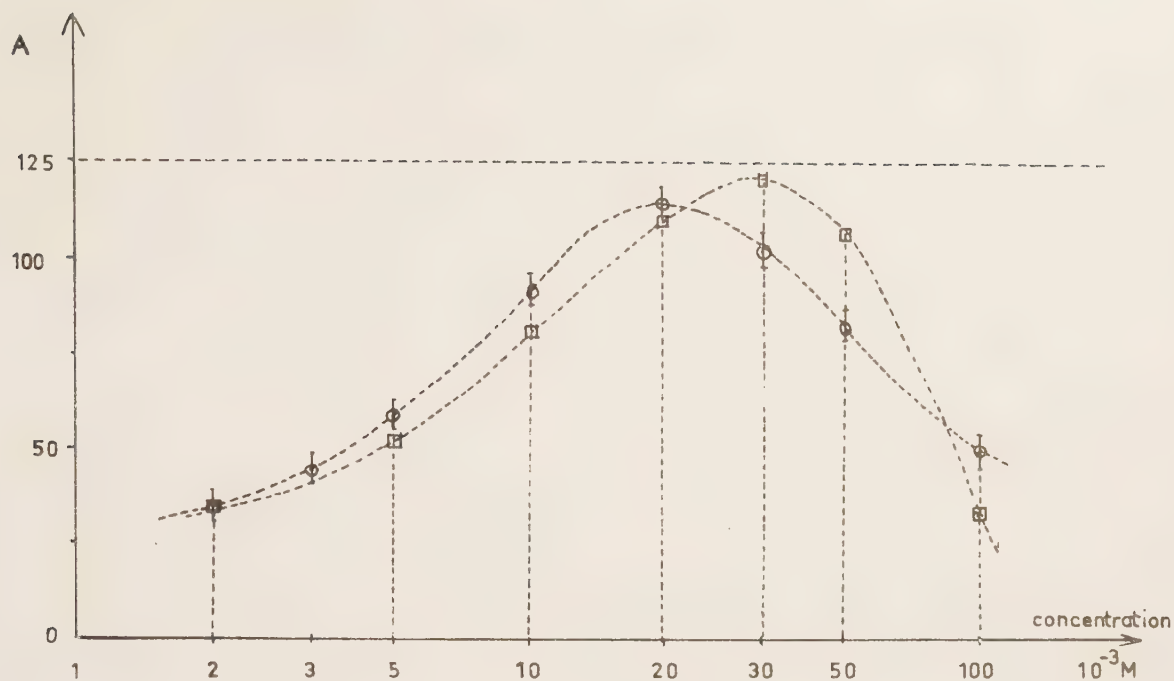


FIG. 5 ETHANOL ET HYDROQUINONE
 □ extrapolation (faibles puissances)
 ○ mesure a forte puissance

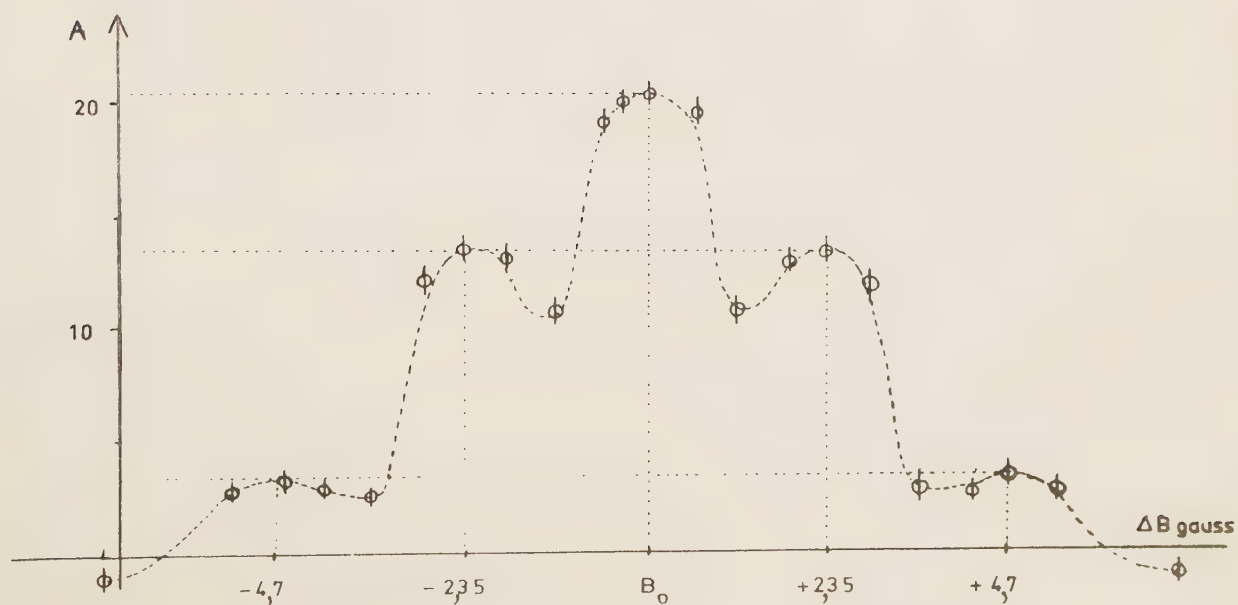


FIG. 6 ETHANOL ET HYDROQUINONE M/100
 variation de A avec le champ

2°) Variation du taux de polarisation avec la composante hyperfine envisagée :

Nous avons vérifié que les accroissements de signal suivent très rigoureusement les valeurs relatives des intensités maxima des composantes hyperfines de l'ion benzosemiquinone (fig. 6), en accord avec les prévisions théoriques. Nous notons toutefois que l'accroissement obtenu en dehors des maxima d'intensité, lorsque les fréquences utilisées correspondent à un champ directeur situé entre les sommets de deux composantes hyperfines, reste notable. La mesure a été faite avec une puissance ~~modérée~~ de 200 milliwatts environ, et pour une concentration en hydroquinone de M/100.

Ce résultat est à rapprocher de ceux obtenus par R. Battut en champ moyen (80 gauss) pour différents ions semiquinoniques (16) ; dans les expériences de Battut, aucun dispositif n'était prévu pour la détection de la résonance électronique, et la variation du taux de polarisation avec le champ donnait ainsi indirectement le spectre R. P. E. du radical, avec une très bonne sensibilité.

Dans nos expériences, nous avons éprouvé d'une manière similaire l'extrême sensibilité de la méthode de polarisation nucléaire dynamique pour la détection des centres paramagnétiques ; en effet, nous pouvons observer très aisément une simple inversion de signal (accroissement par un facteur -1) ; or, cette inversion s'obtient pour un nombre de centres paramagnétiques inférieur à la sensibilité de notre spectrographe. Comme il est encore possible de mettre en évidence, sans ambiguïté, un effet Overhauser diminuant simplement le signal de 10 à 20 %, nous avons ainsi la preuve que la méthode de

polarisation dynamique permet de détecter une quantité très faible de centres paramagnétiques, de l'ordre de 10^{12} centres à raie étroite (17).

III - ETHANOL ET TETRACHLOROSEMIQUINONE :

Parmi tous les radicaux libres, la tétrachlorosemiquinone est l'un de ceux pour lequel on prévoit le meilleur facteur limite d'accroissement de polarisation, - 330 pour l'hydrogène, en raison de sa raie unique de R. P. E.

Nous avons relevé les accroissements de la même manière que pour l'hydroquinone, et le comportement des deux radicaux est tout à fait similaire. En fait, les résultats les plus satisfaisants ont été obtenus en dissolvant à saturation le sel de sodium de la tétrachlorosemiquinone dans l'alcool (tableau IV, fig. 7). Dans ce cas, l'accroissement extrapolé est voisin de -110, résultat confirmé par une mesure à très forte puissance, qui nous a donné un accroissement voisin de - 120. Ainsi, en dépit d'une valeur élevée du taux de polarisation, le facteur de fuite reste défavorable, puisque égal à $\frac{1}{3}$.

Un comportement particulier de la tétrachlorosemiquinone a été relevé en résonance paramagnétique électronique. On sait en effet que l'absence de structure hyperfine du chlore dans le spectre de R. P. E. des ions tetrachlorosemiquinones est une anomalie encore non éclaircie ;

$\frac{P_M}{P}$ décibels	Puissance U. H. F. P (mW)	P^{-1} (mW) ⁻¹	Accroissement du signal A	Λ^{-1}
24	1,85	536	Inversion.	
22	2,9	345	0,56	1,75
20	4,65	215	1,5	0,66
18	7,4	135	3	0,33
16	11,6	86	5	0,2
15	14,7	68	5,6	0,17
14	18,6	53,5	7,2	0,14
12	29,6	34,5	10	0,10
10	46,5	21,5	14	0,072
8	74	13,5	19	0,052
6	116,5	8,6	25	0,039
3	233	4,25	34,5	0,029
2	290	3,45	37,5	0,026
0	465	2,15	49	0,021

Tableau IV : taux de polarisation de la tétrachlorosemiquinone.

Le moment magnétique notable des noyaux ³⁵Cl et ³⁷Cl devrait donner une structure décelable. Néanmoins, la largeur de la raie

...

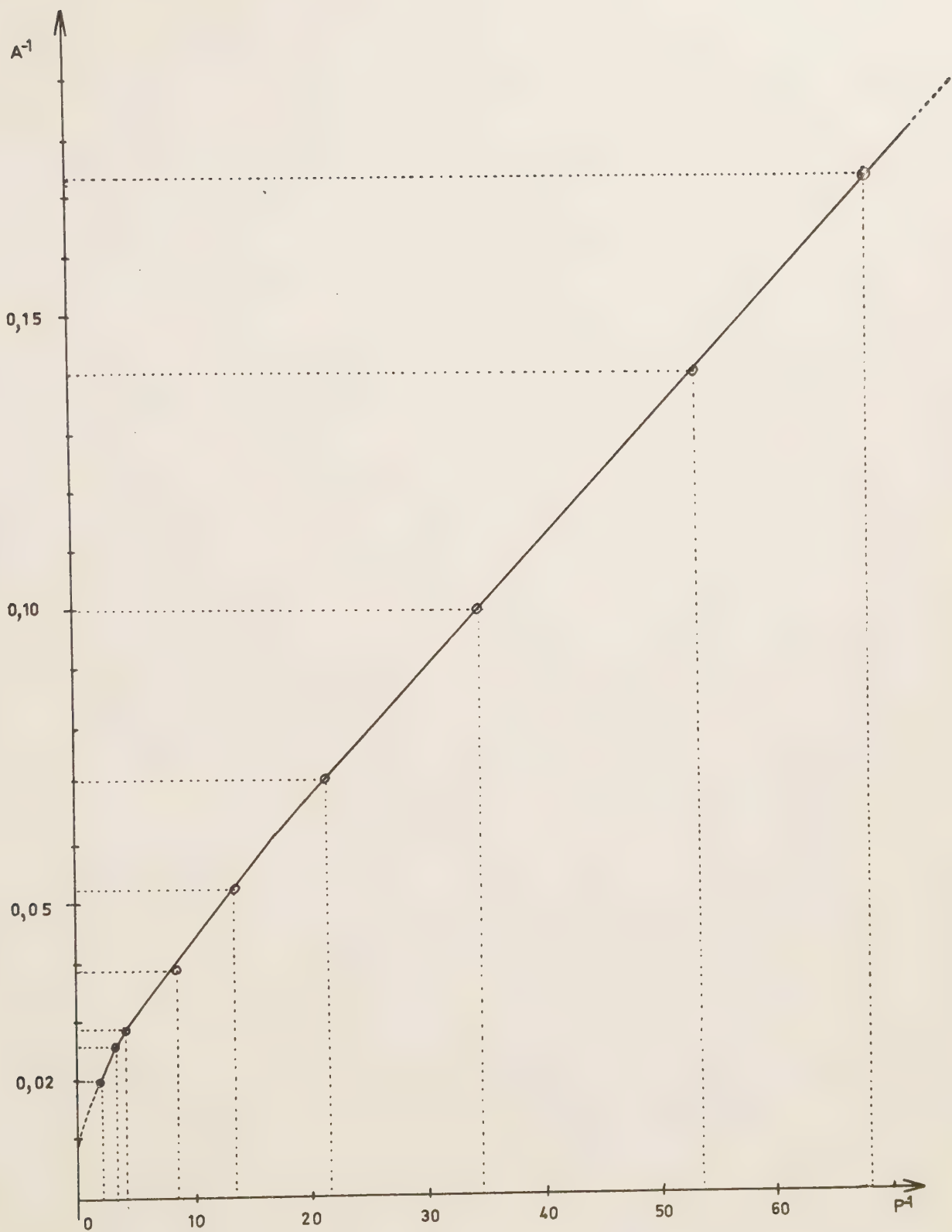


FIG. 7 ETHANOL ET TETRACHLOROSEMIQUINONE $A^{-1} = f(P^1)$

Il faut noter que les constantes hyperfines mesurées sont de l'ordre de quelques milligauss pour chacune des composantes hyperfines de l'ion benzosemiquinone, ce qui implique que le champ hyperfréquence n'est pas nécessairement homogène, et l'application d'un champ hyperfréquence le long de l'axe de la molécule est ainsi de la même importance que celle du champ magnétique externe.

En plus, il peut y avoir un accroissement de A dû au couplage dipôle-dipôle entre protons de l'éthanol et noyaux de chlore.

On a pu observer l'effet de l'augmentation de la substitution progressive de noyaux ^1H par des noyaux Cl , sur les valeurs de la benzosemiquinone, en mesurant les taux limites de polarisation sur diverses semiquinones chlorées (tableau V).

Nature de la semiquinone	Accroissement.	
	Valeur théorique calculée	Valeur expérimentale extrapolée
Benzosemiquinone	- 125	
Monochlorosemiquinone	- 145	- 90
Dichlorosemiquinone	- 165	- 100
Tetrachlorosemiquinone	- 330	- 110

Tableau V : Variation de A avec la nature de la semiquinone.

L'écart entre l'accroissement calculé et l'accroissement mesuré est donc d'autant plus grand que le radical contient plus de chlore.

IV - ETHANOL ET DI-TERT-BUTYL SEMIQUINONE :

L'ion di-tert-butyl 2.5 semiquinone, ainsi que l'ion di-tert-pentyl 2.5. semiquinone qui en est très proche, sont particulièrement adaptés à la polarisation nucléaire dynamique en raison de leur très grande stabilité dans le temps ; nos échantillons scellés restent stables plusieurs semaines, parfois plusieurs mois si nous prenons la précaution de désoxygéner la solution et de sceller sous vide. De plus, nous constatons que le taux d'accroissement de la polarisation croît régulièrement avec la concentration, comme cela est prévu par la théorie, pour atteindre pratiquement un palier pour les concentrations supérieures à $\frac{1}{3}$ mole par litre, en accord avec les mesures de Richards et White dans le méthanol et la diméthylformamide (13). Les résultats que nous avons relevés dans ces conditions sont résumés sur le tableau VI et la figure 8. L'accroissement extrapolé est de - 75, alors que l'accroissement limite calculé est - 165. Nous remarquons cependant que le taux de polarisation obtenu avec une puissance de 0,4 watt est très proche du taux limite ; la courbe tracée pour une concentration M/3, avec un échantillon scellé sous vide, est effectivement une droite, en accord avec la théorie, ce qui montre que les conditions expérimentales sont bonnes. En fait, le calcul prévoyant un accroissement théorique de 165 suppose une raie centrale unique pour le spectre R. P. E. de l'ion di-tert-butyl semiquinone ; or un spectre de ce radical tracé au laboratoire dans des conditions de très haute résolution montre une structure hyperfine, sur chacune de 3 raies principales, attribuée à l'interaction de l'électron avec les 18 hydrogènes butyliques de la molécule (figure 9) ; la constante de couplage est de 60 milligauss et la largeur de chacune des raies est inférieure

...

$\frac{P_M}{P}$	Puissance U. L. F.	f^{-1}	Accroissement de signal A	A^{-1} $\times 10^{-2}$
décibels.	milliwatts			
0	430	2,32	- 66	- 1,5
3	215	1,65	- 62	- 1,6
5	136	7,35	- 54	- 1,85
7	86,5	11,6	- 50	- 2
10	42	23,2	- 35	- 2,65
12	27	37	- 26	- 3,5
15	13,6	73,5	- 16	- 3,5
17	8,6	116	- 12,5	- 3
18,5	6,1	165	- 9,5	- 10,5
20	4,3	232	- 6,7	- 14,8
22	2,7	370	- 4,5	- 22,5
25	1,36	725	- 2,5	- 40

Tableau VI : $A = f(P)$ pour ^1H dans l'éthanol dopé à M/3 de di-tert-butyl semiquinone.

à 25 milligauss. Bien que cette structure ne puisse apparaître dans les conditions expérimentales de la polarisation dynamique, la concentration en radical étant trop grande, la raie R. P. E. est néanmoins inhomogène, et le facteur théorique d'accroissement ne peut

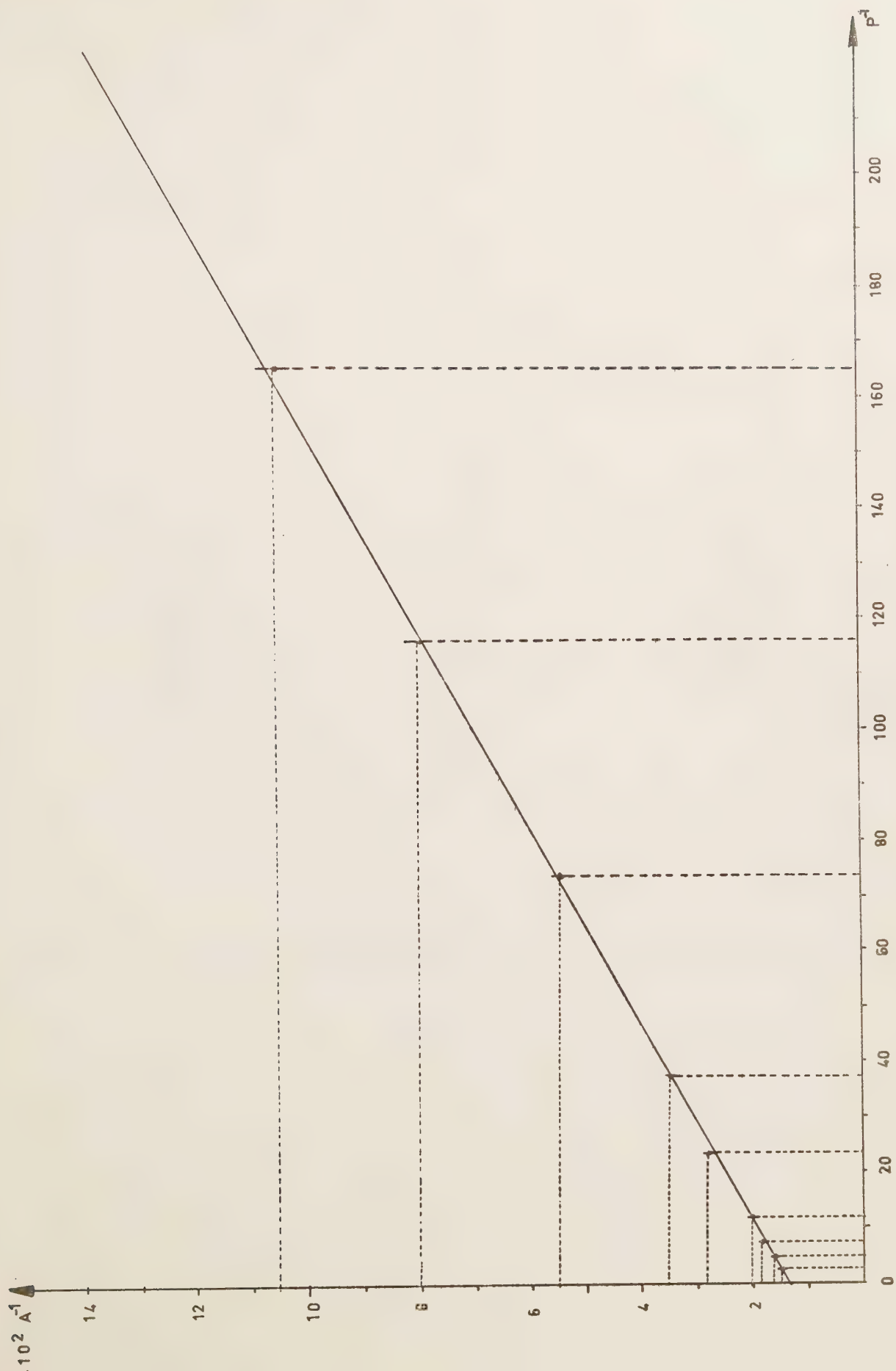


FIG. 8 ETHANOL ET DI-*TERT*-BUTYLSEMIQUINONE $M/3$ $A^{-1} = f(P^{-1})$

être - 165. Une expérience de polarisation dynamique tentée dans les conditions R. P. E. de la figure 9 pourrait donner, par saturation de la raie centrale du spectre, une polarisation de $-\frac{1}{2} \frac{4904}{26\ 368} \times 330 \simeq -31$. L'effet que nous obtenons expérimentalement correspond donc à une situation intermédiaire entre ces deux cas extrêmes : spectre à 3 raies d'une part, spectre à 3×19 raies, d'autre part.

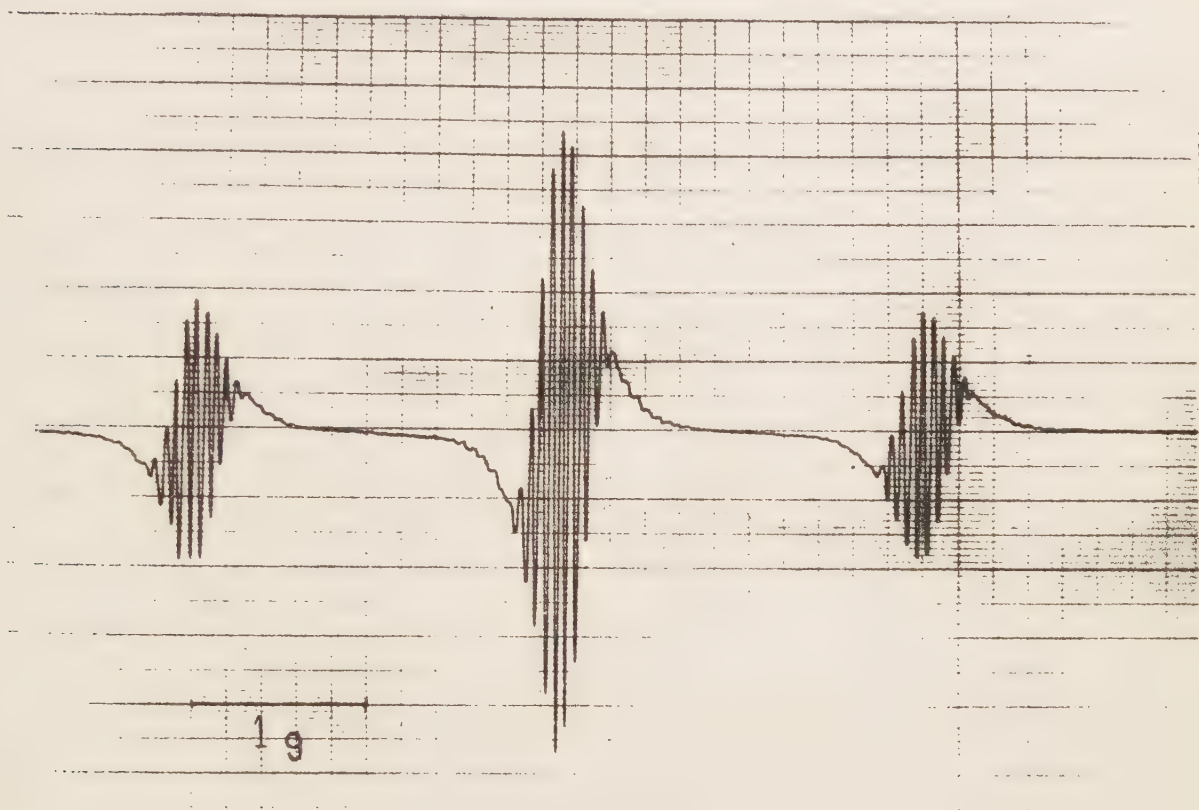


Fig. 9 - Spectre R. P. E. de la di-tert-butyl-semiquinone, sous des conditions de très haute résolution.

Nous venons de noter que le taux de saturation atteint avec une puissance modérée était voisin du taux limite, lequel reste sensiblement constant lorsque la concentration en di-tert-butyl-semiquinone de la solution alcoolique augmente ; ce comportement est différent de celui de l'hydroquinone, ce qui tend à confirmer que dans le cas de l'hydroquinone, les molécules détruites par suite de la relative instabilité du radical jouent un rôle destructif ...

77
dans la polarisation globale observée ; dans le cas de la di-tert-butyl semiquinone, très stable, ce phénomène est très atténué.

Dans ces exemples, les processus de relaxation sont en principe simples et bien connus ; c'était donc un domaine de choix pour mener une étude expérimentale complète, et nos résultats ont confirmé les mécanismes prévus, en dépit de quelques complications dues au comportement des différents radicaux, du R. P. E..

V - PHENOMENE A DEUX QUANTA :

Nous voulons simplement ici, signaler un phénomène susceptible de se produire au cours de certaines expériences de polarisation dynamique, et que nous avons observé comme effet parasite, alors que nous expérimentons notre appareillage, en effet Overhauser, avec un cristal de diphényl picryl hydrazole comme échantillon (18). Lorsque les 3 champs magnétiques - champ continu, champ radiofréquence, de fréquence angulaire ω_I , champ ultra haute fréquence de fréquence angulaire ω_S - ne forment pas un trièdre trirectangle - il apparaît un phénomène que nous attribuons à deux transitions à double quanta (19) et lié à l'intensité du champ ultra haute fréquence, donc assimilable à une résonance électronique : il se manifeste à la sortie du système de détection radiofréquence deux signaux intenses, correspondant l'un à une absorption, l'autre à une émission, dont la forme et la largeur correspondent approximativement à la résonance électronique du D. P. P. E., et dont les sommets sont séparés par un champ $\Delta B = \frac{2 \omega_I}{\gamma_S} \simeq 9,5$ gauss ; la figure 10 représente le schéma du système, en présence d'un balayage important,

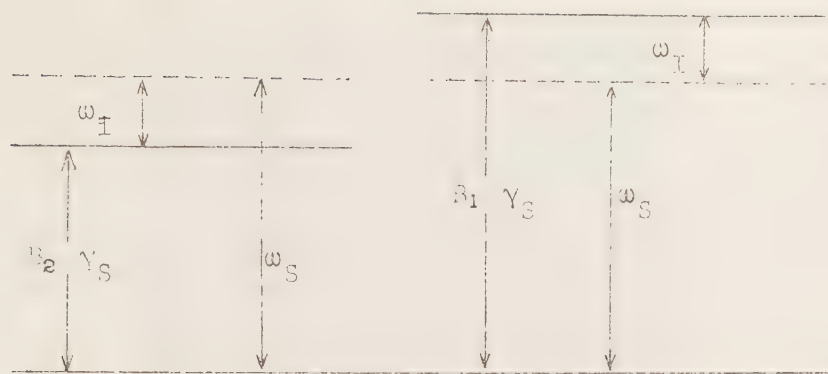
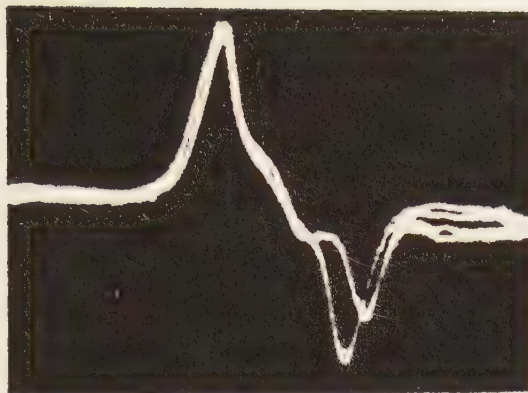


Fig. 10 : Résonance à deux quanta .

- lorsque le champ magnétique a la valeur $\frac{\omega_S + \omega_I}{\gamma_S}$, il se produit une transition à la fréquence angulaire $\omega_S + \omega_I$ qui, outre l'absorption d'énergie à la fréquence ω_S , nécessite un emprunt d'énergie au champ radiofréquence, à la fréquence ω_I , et un signal d'absorption apparaît à la sortie du système radiofréquence.
- lorsque le champ magnétique prend la valeur $\frac{\omega_S - \omega_I}{\gamma_S}$ il se produit encore une transition à la fréquence $\omega_S - \omega_I$, avec restitution d'un quantum à la fréquence ω_I au champ radiofréquence.

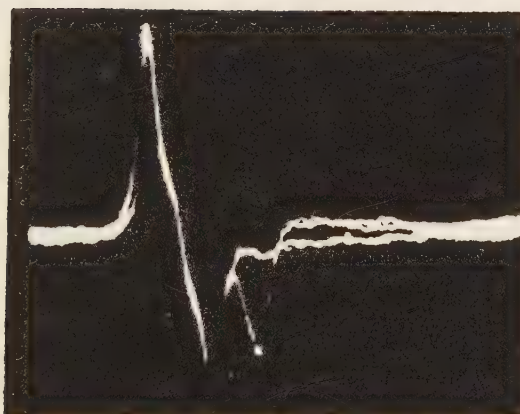
La résonance électronique se manifeste normalement pour un champ $B_0 = \frac{\omega_S}{\gamma_S}$; s'il se trouve que $\omega_I = \gamma_N B_0$, fréquence R. M. N. des protons du D. P. P. H., ces protons résonnent dans le même champ avec un effet Overhauser masqué par les intenses signaux à 2 quanta (figure 11).



a

La fréquence ω_I réalise la condition de résonance nucléaire pour

$$B = \frac{\omega S}{\gamma S}$$



b

La fréquence ω_I est différente de la fréquence ω_N

Fig. 11

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

- 1 E. Venkataraman and G. K. Fraenkel - Abstracts Am. Chem. Soc.
Meeting Sept. 1954 p 22 R
- 2 E. Venkataraman and G. K. Fraenkel - J. Chem. Phys. 23, p 58
1955
- 3 E. Venkataraman and G. K. Fraenkel - J. Am. Chem. Soc. 77, p 27
1955
- 4 J. Wertz and J. Vivo - J. Chem. Phys. 23, p 2441, 1955
- 5 S. Blois - J. Chem. Phys. 23, p 1311, 1955
- 6 G. K. Fraenkel - Ann. N. Y. Acad. Sci. 67, p 146, 1957
- 7 E. Venkataraman, B. Segal, G. K. Fraenkel - J. Chem. Phys.
30, p 1006, 1958
- 8 F. Ackermann, G. Berthet, E. Robert - C. R. Acad. Sc. Paris
260, p 2174, 1965
- 9 F. Ackermann, G. Berthet, E. Robert - C. R. Acad. Sc. Paris
261, p 4721, 1965
- 10 L. Michaelis and H. P. Schaubert - Chem. Revs. 22, p 437, 1938
- 11 E. Robert - Mémoire C. N. A. R. - Clermont-Ferrand
- 12 Y. Matsudaga - Can. J. Chem. 38, p 1172, 1960
- 13 E. E. Richards and J. W. White - Proc. Roy. Soc. A 269, p 301
1962
- 14 J. P. Imbaud et G. Berthet - C. R. 11ème Colloque Ampère -
Eindhoven - 1962 - North Holland
Publishing Co 1963 p 705
- 15 J. Grenier - D. E. S. Université de Clermont-Ferrand
- 16 R. Battut - Thèse de 3ème cycle - Université de Clermont-Fd.
- 17 R. Battut, G. Berthet, J. Grenier, J. P. Imbaud - Jerusalem First
Conference on Paramagnetic Resonance Vol. II
-P. 520 - Academic Press N. Y. 1963
- 18 G. Berthet, J. P. Imbaud, F. Ackermann - C. R. 9ème Colloque
Ampère - Pisa 1960 - Bull. Ampère - Fasc.
Special p 674
- 19 J. H. Winter - J. Phys. Rad. 19, p 802, 1953

POLARISATION DYNAMIQUE DES NOYAUX DE FLUOR ^{19}F

Le moment magnétique nucléaire du fluor est à peine inférieur à celui de l'hydrogène, et son spin est $\frac{1}{2}$ comme l'hydrogène. De ce fait, son comportement en résonance nucléaire est, en première approximation, comparable à celui du proton ; mais il manifeste cependant des particularités notables ; en particulier, les déplacements chimiques et les interactions spin-spin sont plus grands que ceux de l'hydrogène, et des différences apparaissent aussi en polarisation nucléaire dynamique.

Nous avons longtemps cherché à produire une polarisation nucléaire dynamique du fluor dans des solvants fluorés, en utilisant comme agents polarisants les radicaux benzosemiquinone et tétrachlorosemiquinone. Les résultats ont été généralement négatifs, au mieux très peu reproductibles (1). En fait, seules la di-tert-butyl semiquinone -utilisée dans des expériences analogues par Richards et White (2) à (4) - et la di-tert-pentyl 2.5. semiquinone nous ont donné des résultats satisfaisants, en raison de leur grande stabilité. Il nous est apparu, en effet, que les autres semiquinones se détruisaient rapidement, parfois en quelques secondes, lorsqu'on les introduisait dans un solvant fluoré, soit par suite de réaction chimique avec le fluor, soit par manque de solubilité et évolution spontanée très rapide vers des formes quinoniques.

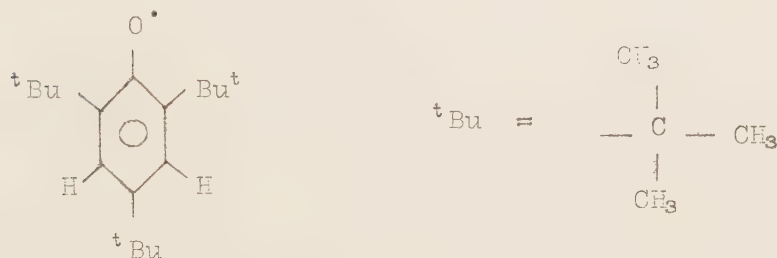
Nous avons également préparé et utilisé le radical tri-

tert-butyl 2.4.6. phénoxy, étudié d'abord chimiquement par Müller (5) et en R. P. E. par plusieurs auteurs (6), (7), (8) , puis utilisé en polarisation dynamique par Richards et White (9), (10) . Ce radical est assez différent des semiquinones : en particulier, il n'est pas ionique, il est extrêmement soluble dans les solvants aromatiques, et dans les solvants peu polaires en général, insoluble dans les alcools -où il se détruit immédiatement, en général-peu stable en présence d'air.

Les résultats obtenus avec la tri-tert-butyl phénoxy seront, en un certain sens le complément de ceux obtenus avec les semiquinones. Nous allons tout d'abord décrire notre méthode de préparation du phénoxy.

I - PREPARATION DU RADICAL TRI-TERT-BUTYL PHENOXYLE :

La formule de ce radical est :



En raison de l'instabilité du phénoxy en présence d'air et de vapeur d'eau, nous devons en cours de préparation éviter de le faire entrer en contact avec l'atmosphère ; dans ce but, nous avons réalisé un appareillage très simple, qui nous dispense d'utiliser une boîte à gants sous atmosphère neutre, et permet cependant d'obtenir un produit complètement radicalique (figure 1).

croquis page suivante

Figure 1 - Préparation du tri-tert-butyl phénoxy

La réaction de formation du phénoxy peut s'écrire :



Nous procédons de la manière suivante (fig. 1). : nous réalisons tout d'abord une solution concentrée de tri-tert-butyl 2. 4. 6. phénol (Origine Aldrich, ou bien K. Light) dans l'éther : nous utilisons couramment 10 grammes de tri-tert-butyl phénol pour 100 cm³ d'éther rectifié (nous avons également fait usage avec succès du benzène, du sulfure de carbone, du tétrachlorure de carbone). Cette solution placée dans le récipient 1 est soumise au vide pendant une dizaine de minutes, pour diminuer la quantité

...

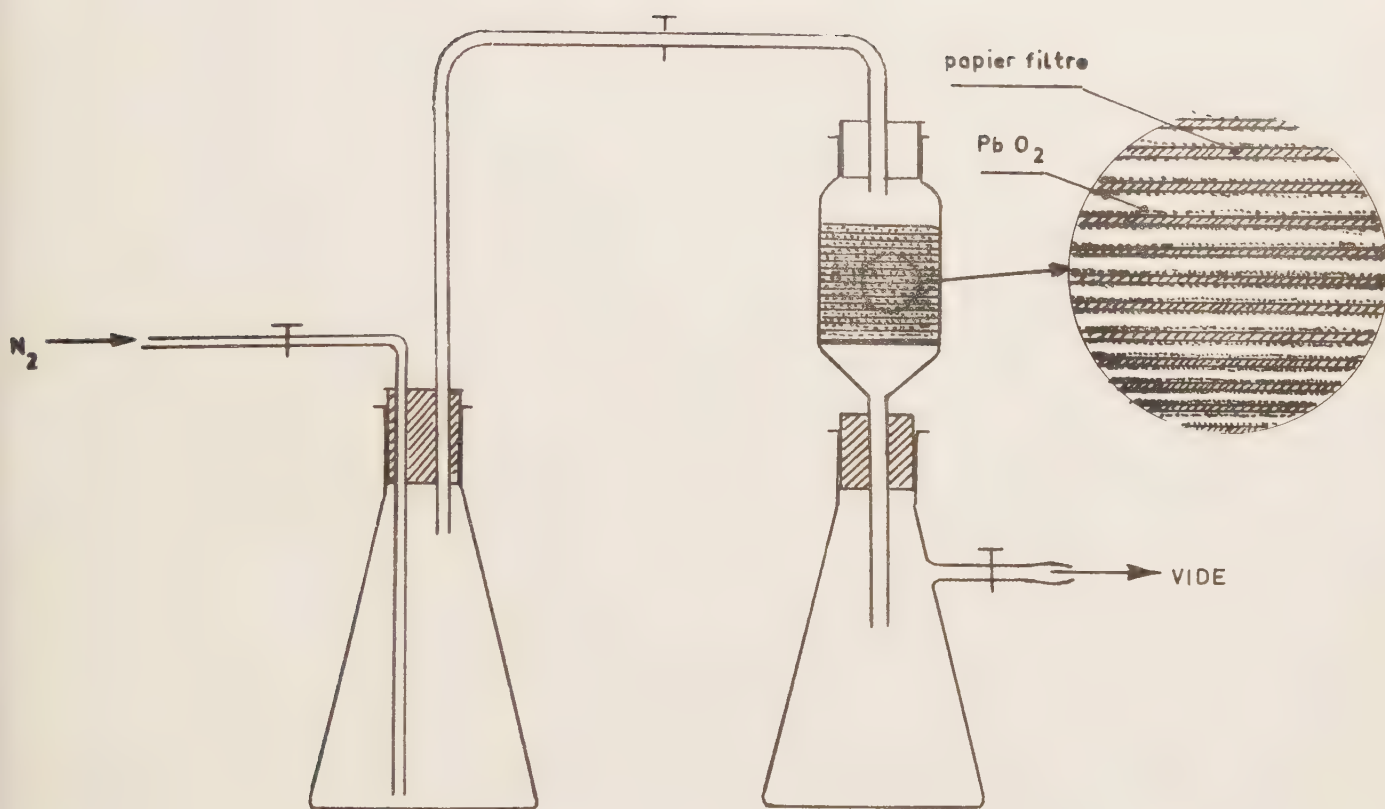
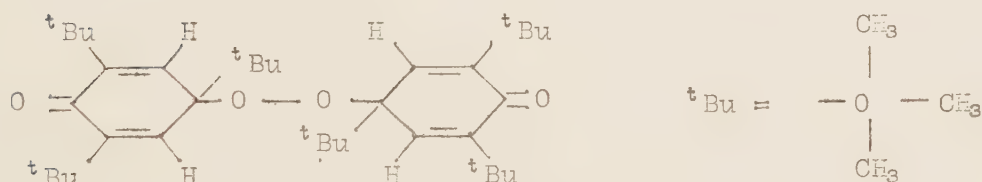


FIG 1 DISPOSITIF DE PREPARATION DU TRI-T-BUTYL 246 PHENOXYLE

d'air dissout dans l'éther ou adsorbé sur le bioxyde de plomb ; nous faisons ensuite passer un courant d'azote sec, barbotant dans la solution pendant environ 5 minutes, puis nous rétablissons le vide. L'appareillage est enfin rempli à nouveau d'azote -à une pression à peine inférieure à la pression atmosphérique- et nous transférons la solution sur la grande surface (2) de bioxyde de plomb pur, en excès (Origine Merck ou Rhône Poulenc), où nous la laissons réagir pendant environ 15 minutes. Le filtrage se fait ensuite lentement par gravité, dans le vase 3. Le filtrat, d'un bleu très intense, est une solution concentrée de radical tri-tert-butyl phénoxy. Le radical à l'état solide s'obtient par évaporation sous vide, à froid (0°C environ), de cette solution concentrée ; nous le conservons ensuite sous vide dans un récipient approprié, à l'abri de la lumière. Il se détruit cependant progressivement pour donner, en présence d'oxygène, selon Müller (5) un peroxyde de formule :



Nous avons constaté qu'en présence de vapeur d'eau, il se formait aussi du tri-tert-butyl phénol.

Pour les expériences de polarisation dynamique, nous préparons les échantillons à l'air libre, en procédant rapidement ; le tube est ensuite scellé sous vide. La concentration en phénoxyde de

...

l'échantillon est déterminée approximativement par pesée de l'échantillon et précisée en R. P. E.

La résonance électronique du phénoxyde est caractérisée par un échange important, en solution concentrée, à partir de 0,05 mole/litre environ. La structure hyperfine présente 3 composantes dans le cas des faibles concentrations où elle se manifeste. L'accroissement maximum de polarisation nucléaire que nous pouvons prévoir par utilisation du phénoxyde comme agent polarisant du fluor est, pour une saturation complète de la R. P. E. :

- 350 pour une interaction dipolaire électron-fluor.

+ 700 pour une interaction scalaire électron-fluor.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX POUR LES SOLVANTS FLUORES :

Dans ce paragraphe sont rapportés quelques résultats expérimentaux importants que nous avons relevés par effet Overhauser dans divers solvants fluorés, en utilisant les radicaux semiquinoniques et le phénoxyde.

1°) Trifluorotrichloréthane :

Il s'agit du fluorure $113 \text{ Cl}^1 \text{ Cl}_2 \text{ CF}_3 \text{ Cl}$, dans lequel le radical phénoxyde se dissout directement ; le radical di-tert-butyl semiquinone est d'abord préparé dans le méthanol, et une quantité déterminée de cette solution est dissoute dans le trifluorotrichloréthane ; on peut vérifier -comme le montre le tableau I pour la di-tert-butyl semiquinone- que le taux de polarisation obtenu en pratique dépend assez peu du nombre de centres paramagnétiques présents, dès que la concentration est élevée, en accord avec la forme asymptotique en $1 - \frac{T_1}{T_1^1}$ du facteur de fuite théorique. Ce résultat s'applique assez bien aux autres solvants fluorés que nous

avons étudiés.

Concentration en radical unité $\sim 4 \times 10^{18}$ centres	Largeur de raie R. P. E. unité ~ 500 milligauss	Accroissement	
		mesuré	extrapolé
11,5	5,0	- 20,5	- 30
9,65	4,1	- 25	- 32
8,25	3,1	- 20	- 29
5,05	2,1	- 17,5	- 26
2,85	2,0	- 15	- 21
1,0	1	- 9	- 15

Tableau I : Variation de l'accroissement de polarisation en fonction de la concentration en radical di-tert-butyl 2.5. semiquinone.

(on remarque même une légère baisse du taux de polarisation pour la concentration la plus élevée). La concentration en radical est évaluée par intégration graphique de la raie de résonance électronique.

Nous donnons page suivante l'exemple détaillé de la mesure $A = f(P)$ dans le cas de la concentration optimum, aussi bien pour la semiquinone que pour le phénoxy.

(voir tableau page suivante).

$\frac{I_M}{F}$: décibels. :	Accroissement de signal A	τ^{-1}	puissance P	τ^{-1} (τ^{-1}) ⁻¹
0	- 30	-0,031	410	2,42
2,5	- 28	-0,036	230	4,34
5	- 25	-0,040	130	7,7
7,5	- 21	-0,048	72,8	13,7
10	- 17,5	-0,057	41	24,2
12,5	- 14	-0,072	23	43,4
15	- 10	-0,10	13	77
17,5	- 7,0	-0,143	7,3	137
20	- 4,25	-0,23	4,1	242
25	- 1	-1	1,3	770
28	Inversion du signal			

Tableau II : $A = f(P)$ noyaux ^{19}F de CF_3 , CF_2 , CF , CF_3 , CF_2 , CF dopé avec le radical di-tert-pentyl 2.5. semiquinone.

...

$\frac{P_{\text{th}}}{P}$ décibels	Accroissement de signal A	A^{-1}	Puissance P mW	P^{-1} (mW) $^{-1}$
0	- 22	- 0,045	410	2,42
2,5	- 21	- 0,048	230	4,31
5	- 19	- 0,052	130	7,7
7,5	- 17	- 0,059	72,8	13,7
10	- 15	- 0,066	41	24,2
12,5	- 12,5	- 0,080	23	43
15	- 10	- 0,10	13	77
17,5	- 7	- 0,143	7,3	137
20	- 4	- 0,125	4,1	242
26,5	Inversion du signal			

Tableau III : $A = f(P)$ noyaux ^{19}F de $\text{C F}_2 \text{ Cl C Cl}_2 \text{ F}$ dopé avec le radical di-tert-butyl 2. 4. 6. phénoxye

Les courbes permettent d'extrapoler les accroissements pour une puissance de saturation infinie ; on trouve ainsi des accroissements extrapolés de 45 pour le di-tert-pentyl semiquinone et 30 pour le tri-tert-butyl phénoxye . Ces valeurs sont du même ordre que celles obtenues pour les protons de l'éthanol, bien qu'un peu plus faibles ; les accroissements théoriques possibles, - 175 et - 350 pour le fluor, sont sensiblement les mêmes.

Nous avons entrepris la même étude pour divers carbures

...

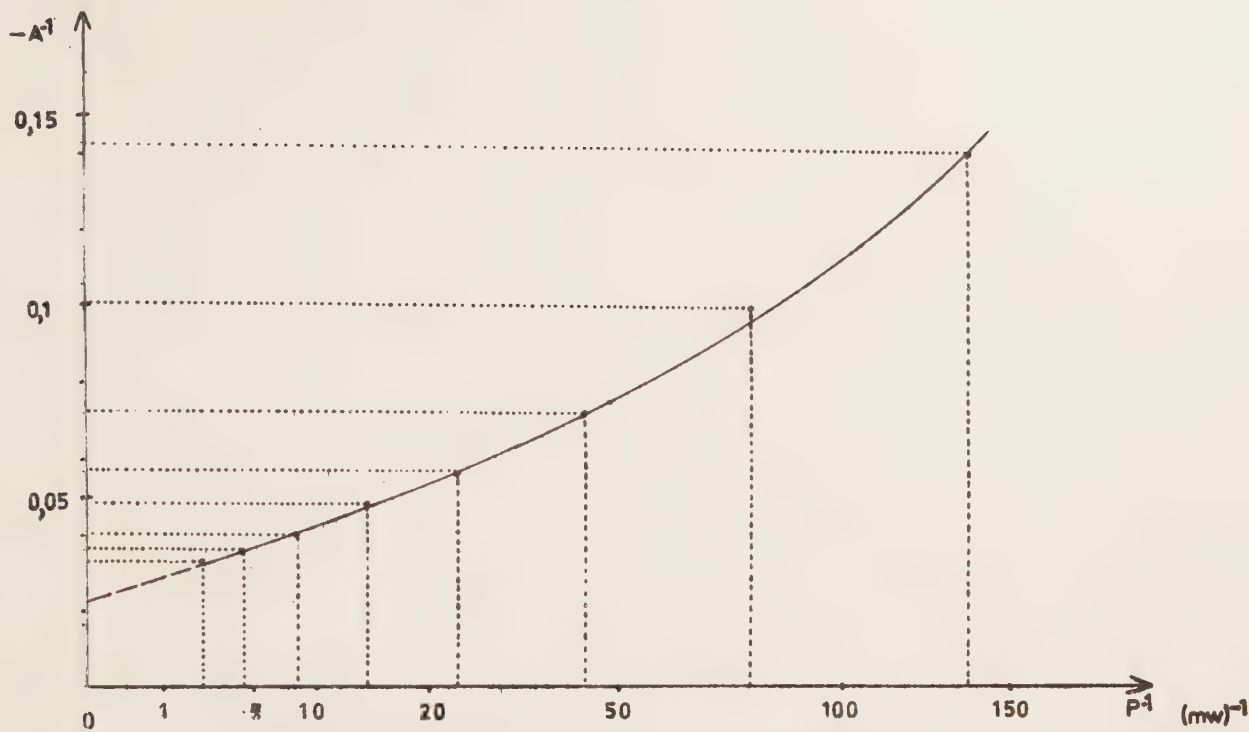


FIG.2 TRIFLUOROTRICHLORETHANE ET DI-T-BUTYLSEMIQUINONE $A^{-1} = f(P^{-1})$

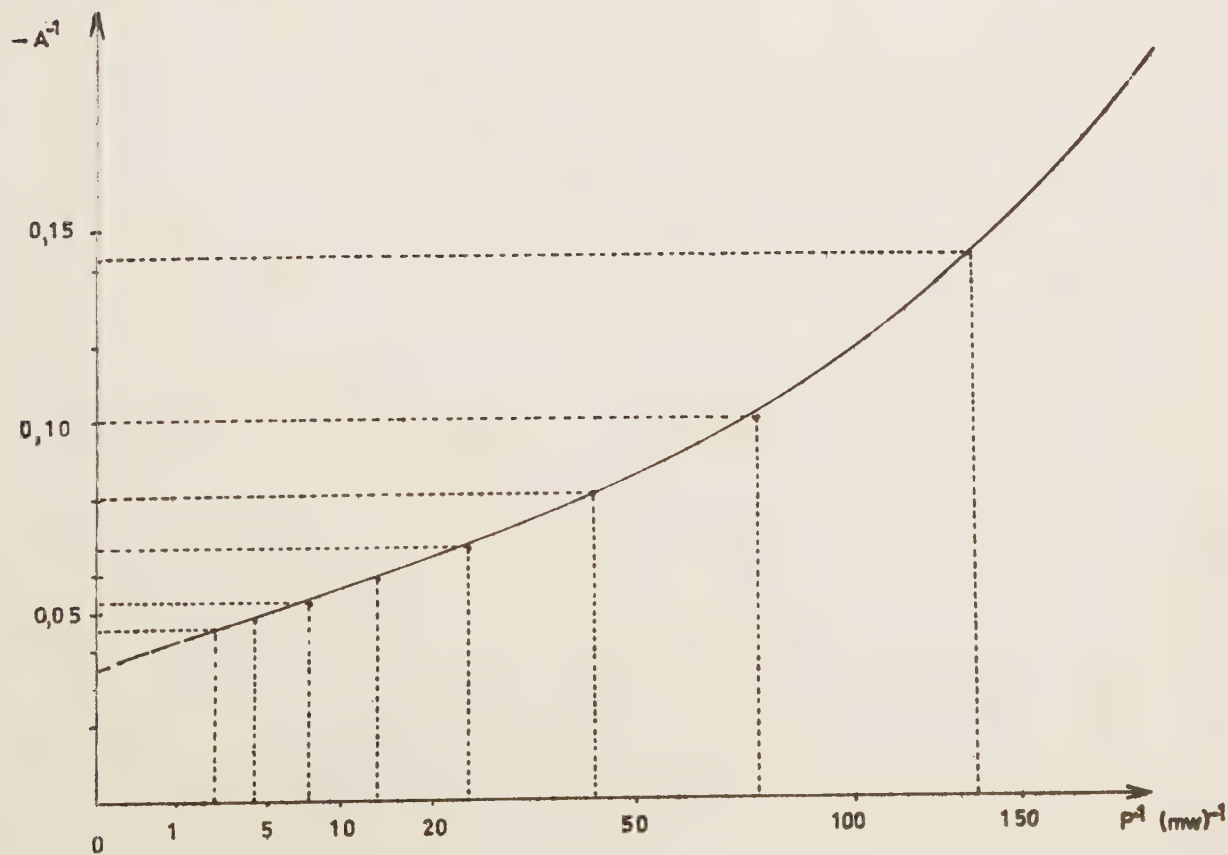


FIG.3 TRIFLUOROTRICHLORETHANE ET TRI-T-BUTYLPHENOXYLE $A^{-1} = f(P^{-1})$

aromatiques fluorés et alcools fluorés ; les résultats de ces mesures sont maintenant rapportés, sous forme de tableaux et courbes.

2°) Hexafluorobenzène :

$\frac{P_0}{P}$ décibels	Accroissement de signal A	A^{-1}	Puissance U. H. F. P (milliwatts)	P^{-1} (mW) ⁻¹
0	- 32	- 0,031	410	2,42
2,5	- 30	- 0,033	230	4,35
5	- 27	- 0,037	130	2,7
7,5	- 24	- 0,0415	73	13,7
10	- 21	- 0,049	41	24,2
12,5	- 16,5	- 0,060	23	43,5
15	- 13,5	- 0,071	13	77
17,5	- 9,8	- 0,102	7,3	137
20	- 6,3	- 0,16	4,1	242
22,5	- 3,6	- 0,29	2,3	435
25	- 2,1	- 0,475	1,3	770
28	Inversion du signal		0,63	1590

Tableau IV - $A = f(P)$ ^{19}F dans C_6F_6 dopé à la di-tert-butyl 2.5.

semiquinone.

$\frac{P_H}{P}$ décibels	Accroissement de signal A	τ^{-1}	Indicateur P (milliwatts)	τ^{-1} (τ) ⁻¹
0	46	0,0215	410	2,42
2,5	42	0,0225	230	4,35
5	40	0,025	130	7,7
7,5	36	0,028	73	13,7
10	32	0,031	41	24,2
12,5	28	0,036	21	43,5
15	22,5	0,045	13	77
17,5	17,5	0,057	7,3	137
20	12,5	0,08	4,1	242
22,5	8,5	0,115	2,3	435
25	5,5	0,180	1,3	770
27,5	4,0	0,25	0,73	1370
30	2,8	0,36	0,41	2420
32,5	2,0	0,50	0,23	4350
35	1,4	0,70	0,13	7700

Tableau V - $A = f(P)^{19}F$ dans C_6F_6 dopé au radical phénoxyyle.

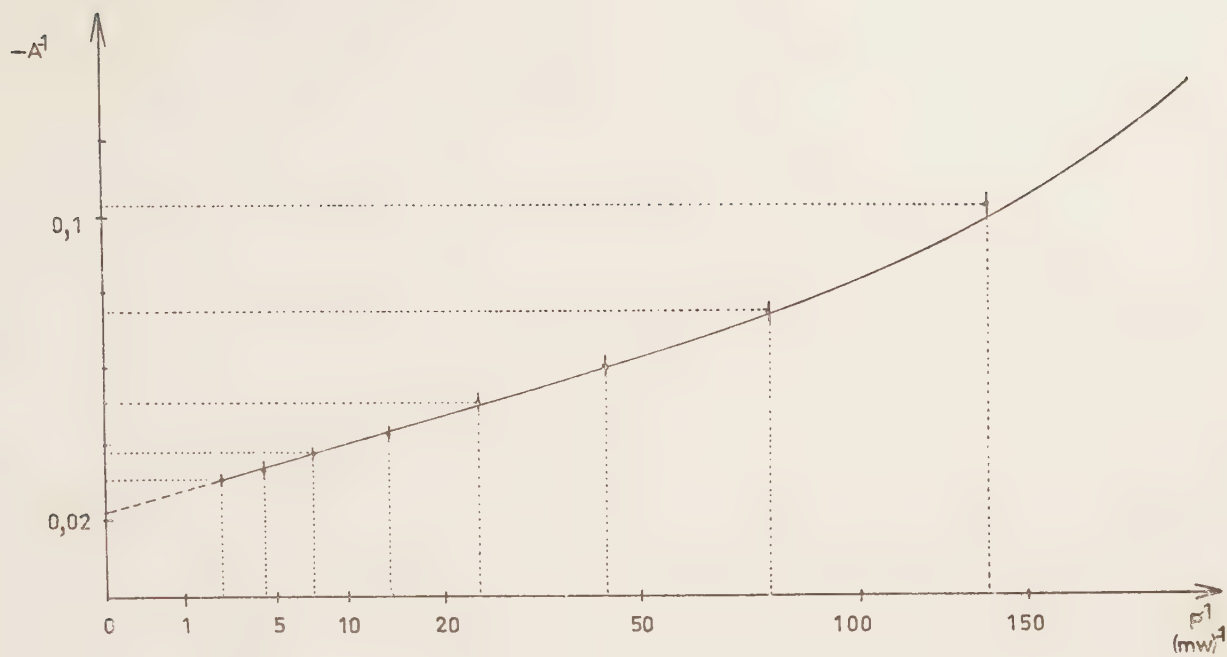


FIG. 4 HEXAFLUOROBENZENE ET DI-T-BUTYL SEMIQUINONE $A^{-1} = f(P^{-1})$

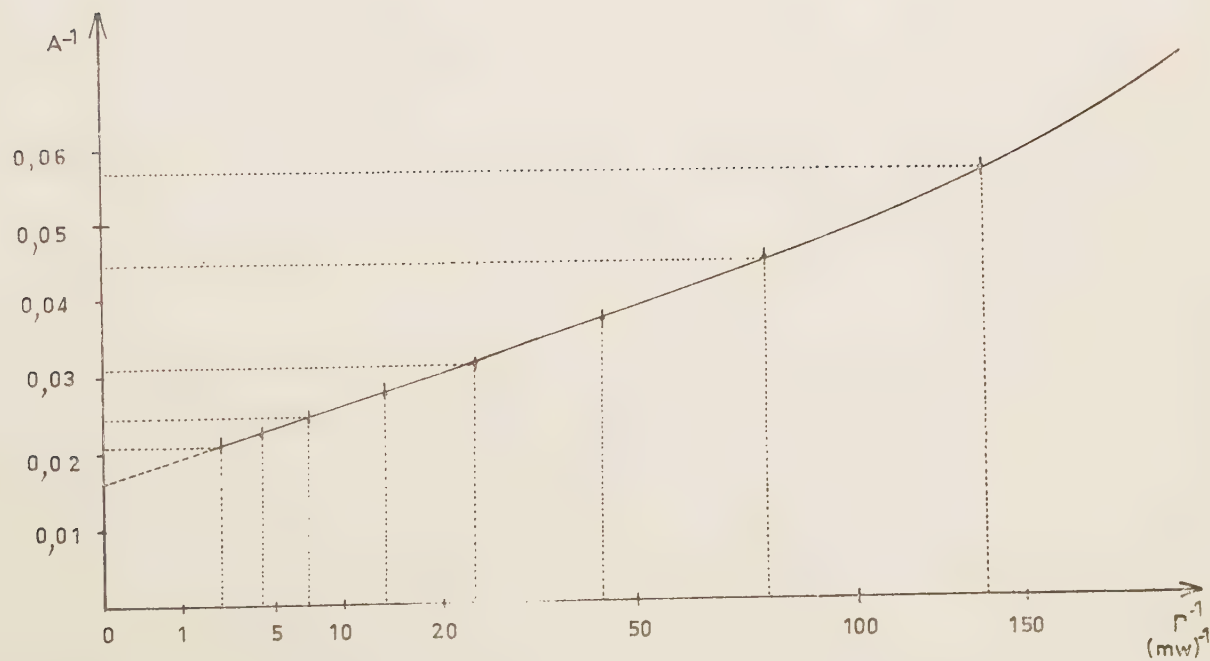
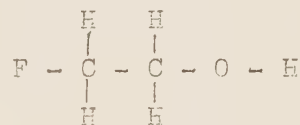


FIG. 5 HEXAFLUOROBENZENE ET TRI-T-BUTYL PHENOXYLE $A^{-1} = f(P^{-1})$

Dans le cas du dopage au phénoxylo, l'accroissement de polarisation est positif ; cette particularité a également été observée par Richards et White ; ces auteurs ont fait une étude (9), (10) de la polarisation de ^{19}F dans C_6F_6 dopé au phénoxylo, à 12 500 gauss ; ils ont vérifié que les courbes $A^{-1} = f(C^{-1})$ -aux faibles valeurs de la concentration C- et $A^{-1} = f(P^{-1})$ étaient approximativement des droites. A 3400 gauss, la courbe $A^{-1} = f(P^{-1})$ de nos mesures n'est linéaire qu'aux puissances moyennes, et s'incurve pour les fortes puissances. L'accroissement extrapolé à 12 500 gauss par Richards et White est + 17, au lieu de la valeur + 62 extrapolée à partir de notre courbe de la figure 5 ; le rapport des accroissements de polarisation à 12 500 gauss et 3 400 gauss est ainsi 0,27 ce qui représente exactement l'inverse du rapport des fréquences utilisées soient 35 GHz et 9,5 GHz ; ce résultat est vraisemblablement lié à l'évolution du produit $\omega_c \tau_c$, ω_c étant la fréquence angulaire de la R. P. E. et τ_c le temps de corrélation de l'interaction dont dépend principalement l'effet de polarisation observé (soit interaction scalaire modulée par un échange chimique, soit interaction dipolaire caractéristique du mouvement de diffusion-rotation moléculaire) ; ces résultats montrent que la nature de cette interaction n'est pas simple, comme nous le préciserons à la fin de ce chapitre.

3°) Fluoro-éthanol :

Il n'est pas possible de dissoudre le radical phénoxylo dans le fluoroéthanol sans le détruire ; en même temps, la résonance du fluor est élargie, pour des raisons que nous n'avons pu déterminer. Par contre, la di-tert-



butyl semiquinone donne dans ce cas $A = 0,019$ pour $P = 410$ mW. Il est, d'après la relation (1), $A = 0,019$ pour $P = 410$ mW.

$\frac{P_M}{P}$ décibels	Accroissement de signal A	A^{-1}	Puissance U. H. F. P milliwatt	P^{-1} (mW) ⁻¹
0	- 53	- 0,019	410	2,42
2,5	- 50	- 0,020	230	4,35
5	- 45	- 0,022	130	7,7
7,5	- 38	- 0,026	73	13,7
10	- 30	- 0,033	41	24,2
12,5	- 25	- 0,040	23	43,5
15	- 16	- 0,062	13	77
17,5	- 10	- 0,1	7,3	137

Tableau VI : $A = f(P)$ pour ^{19}F dans $\text{F-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ dopé à la di-tert-butyl semiquinone.

4°) Parafluorotoluène :

Ce solvant dissout également le phénoxy et les ions semiquinoniques, ceux ci étant préalablement préparés dans le méthanol. Le tableau VII résume les résultats obtenus avec le radical di-tert-pentyl 2. 5. semiquinone.

$\frac{P_M}{P}$ décibels.	Accroissement de signal A	A^{-1}	Puissance U. H. F. P milliwatt	P^{-1} (mW) ⁻¹
0	- 59	- 0,017	410	2,42
2,5	- 55	- 0,015	230	4,35
5	- 50	- 0,020	130	7,7
7,5	- 45	- 0,022	73	13,7
10	- 40	- 0,025	41	24,2
12,5	- 33	- 0,03	23	43,5
15	- 25	- 0,040	13	77
17,5	- 17	- 0,059	7,3	137
20	- 12	- 0,083	4,1	242
22,5	- 7	- 0,14	2,3	435
25	- 3,3	- 0,30	1,3	770
30	Inversion du signal			

Tableau VII : $A = f(P)$ pour ^{19}F dans $p\text{-F C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ dopé au radical di-tert-pentyl semiquinone.

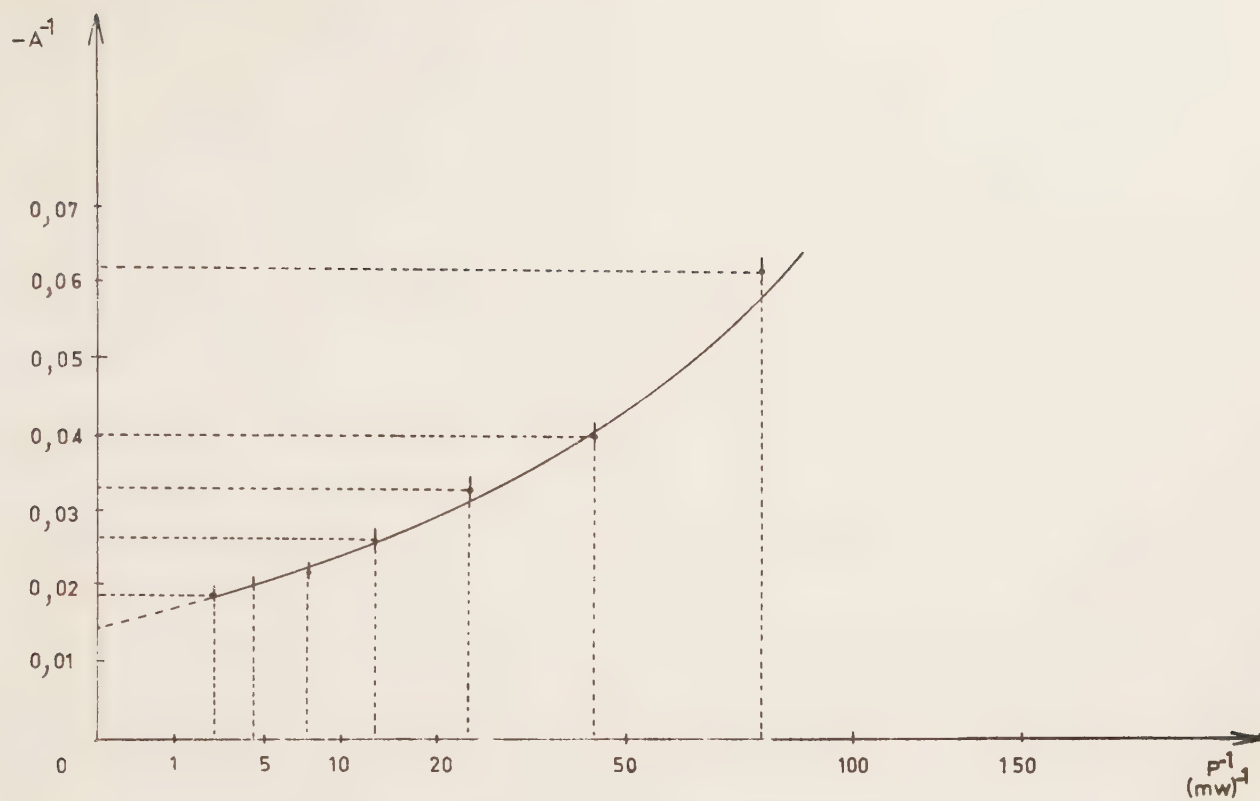


FIG. 6 FLUOROETHANOL ET DI-T-BUTYLSEMIQUINONE $A^{-1} = f(P^{-1})$

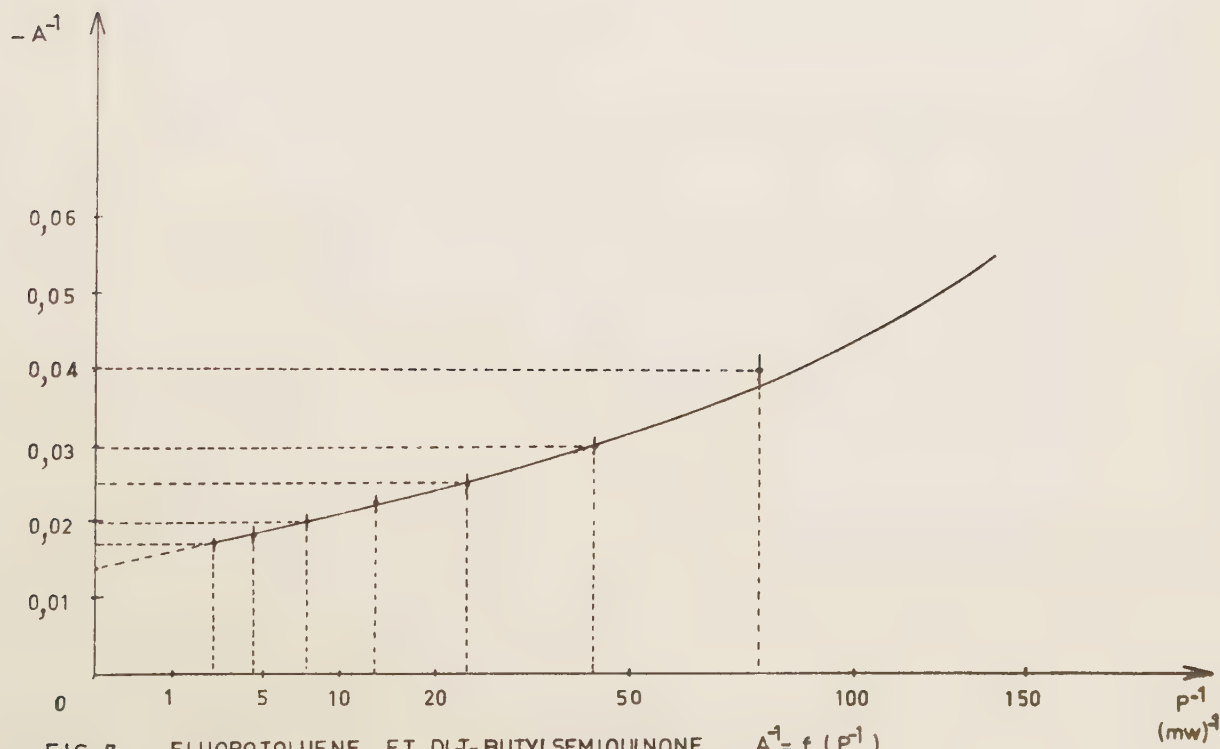


FIG. 7 FLUOROTOLUENE ET DI-T-BUTYLSEMIQUINONE $A^{-1} = f(P^{-1})$

$\frac{P_A}{P}$:décibels.	Accroissement de signal A	A^{-1}	Puissance U. E. F. P (mW).	P^{-1} (mW) ⁻¹
0	- 35	- 0,028	410	2,42
2,5	- 32	- 0,031	230	4,34
5	- 27,5	- 0,035	130	7,7
7,5	- 22	- 0,045	73	13,7
10	- 17	- 0,059	41	24,2
12,5	- 13	- 0,077	23	43,4
15	- 8	- 0,12	17	77
17,5	- 6,5	- 0,16	7,3	137
20	- 3	- 0,30	4,1	242

Tableau VIII : $A = f(P)$ pour ^{19}F dans $\text{C F}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH}$ dopé au phénoxyIII - ACCROISSEMENTS MAXIMA EXTRAPOLÉS :

Il apparaît sur ces courbes que les accroissements extrapolés sont en général élevés, bien qu'inférieurs à ceux des protons de l'alcool.

L'ensemble des résultats extrapolés figure au tableau IX.

Nature du liquide	Accroissement mesuré de polarisation		Accroissement extrapolé de polarisation	
	Radical I	Radical II	Radical I	Radical II
Hexafluorobenzène $C_6 F_6$	- 32	+ 46	- 45	+ 62
Trifluoro trichloré- thane $C F_2 Cl C Cl_2 F$	- 30	- 22	- 45	- 29
Parafluorotoluène $F C_6 H_4 CH_3$	- 59	- 20	- 73	- 30
Fluoroéthanol $F CH_2 CH_2 OH$	- 53	- 3	- 67	
Trifluoroéthanol $C F_3 CH_2 OH$	- 30	- 35	- 35	- 50

Tableau IX : Radical I : di-tert-pentyl ou di-tert-butyl semiqui-
none.

Radical II : tri-tert-butyl phénoxy

Les conditions expérimentales dans lesquelles ont été
faites ces mesures sont :

- champ appliqué : 3 400 gauss
- champ U. H. F. : 1 gauss à 9 500 MHz.
- température constante : 25°C environ

IV - EFFETS DE TEMPERATURE ET DE DILUTION :

L'hexafluorobenzène est le seul solvant donnant un accroissement positif avec le radical phénoxy; le couplage électro- ^{19}F est donc de type scalaire dans ce cas.

En fait, le trifluoro 1.1.2. trichloro 1.2.2. éthane donne lieu, dans certains cas, à un accroissement positif de polarisation, en dessous d'une température de 25°C environ et lorsqu'il est dopé au phénoxy. Ce phénomène, déjà signalé par Richards témoigne de l'existence de plusieurs types de couplages simultanés entre les spins en présence ; il nous a conduit à aborder une étude systématique d'effets similaires sur les autres molécules fluorées, en cherchant les conditions expérimentales appropriées. L'inversion de l'augmentation de polarisation n'apparaît pas toujours à température ambiante, et nous avons donc fait varier la température ; de plus, nous avons dû dans certains cas, pour observer cette inversion, introduire, d'autres noyaux dans l'échantillon, par l'intermédiaire d'un solvant "de complément".

Nos mesures se sont limitées à une évaluation approximative de la température, par le procédé suivant : nous plongeons l'échantillon, pendant plusieurs minutes, dans un thermostat de température connue, constitué suivant les cas par un bain d'huile de paraffine, d'eau, ou d'acétone, situé à proximité immédiate de la cavité, puis nous plaçons l'échantillon très rapidement dans la cavité ; la mesure est immédiate, puisque nous cherchons simplement à observer l'inversion (passage de l'accroissement positif à l'accroissement négatif), donc l'absence de signal. Pour un échantillon donné, la reproductibilité est bonne ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), mais il

subsiste une erreur systématique due aux échanges thermiques avec le mandrin. Cette erreur est diminuée, pour les basses températures, par un refroidissement du mandrin et de la bobine par un courant d'azote froid.

Un dispositif permettant de mesurer la température "in situ" serait souhaitable, et il est en préparation ; il nécessite une régulation par courant d'azote à température asservie, et un thermocouple situé au centre de l'échantillon, donc réalisé en métaux parfaitement amagnétiques, et avec des fils de diamètre 10/100 mm au maximum ; en fait, même avec ce dispositif, l'évaluation de la température serait incertaine, en raison de la petitesse de l'échantillon et des inhomogénéités de température créées par le champ hyperfréquence.

Les conditions d'inversion du signe de la polarisation, obtenues avec certains solvants fluorés, sont résumées dans le tableau X. Dans le cas expérimental du dopage avec le radical semiquinonique, le solvant "de complément" est le méthanol introduit comme solvant du radical (10 % environ).

Dans l'exemple de l'association benzène-hexafluorobenzène l'évolution de la température d'inversion en fonction de la concentration relative des deux constituants est traduite par la figure 9 ; cette courbe montre que la température d'inversion croît en même temps que la concentration en hexafluorobenzène ; (11) la courbe est limitée du côté des hautes températures par la destruction brutale du radical phénoxylo au dessus de 100°C ; par ailleurs, en dessous d'une concentration relative de 20 % en C_6F_6 ; le rapport signal/bruit est faible et l'appréciation du point d'inversion imprécise.

...

Radical	Solvant fluoré	Solvant de complément	Température approximative d'inversion
I	C ₆ F ₆	CH ₃ OH	5°C
	C F Cl ₂ C F ₂ Cl	CH ₃ OH	< - 30°C
	C F ₃ CH ₂ OH	CH ₃ OH	0 à 10°C (1)
	C F Cl ₂ C F ₂ Cl	Aucun	5 à 30°C (2)
	C ₆ F ₆	C ₆ H ₆	45 à 100°C (1)
II	C ₆ F ₆	C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅	35 à 50°C (1)
	C ₆ F ₆	C Cl ₄	35 à 50°C (1)
	P C ₆ F ₄ P CH ₃	Aucun	-5 à +5°C (2)

Tableau X : Condition d'inversion du signe de l'accroissement de polarisation pour quelques solvants fluorés.

I Radical di-tert-pentyl (ou butyl) semiquinone

II Radical tri-tert-butyl phénoxy

(1) suivant concentration relative des solvants

(2) suivant concentration en radical et en produits voisins.

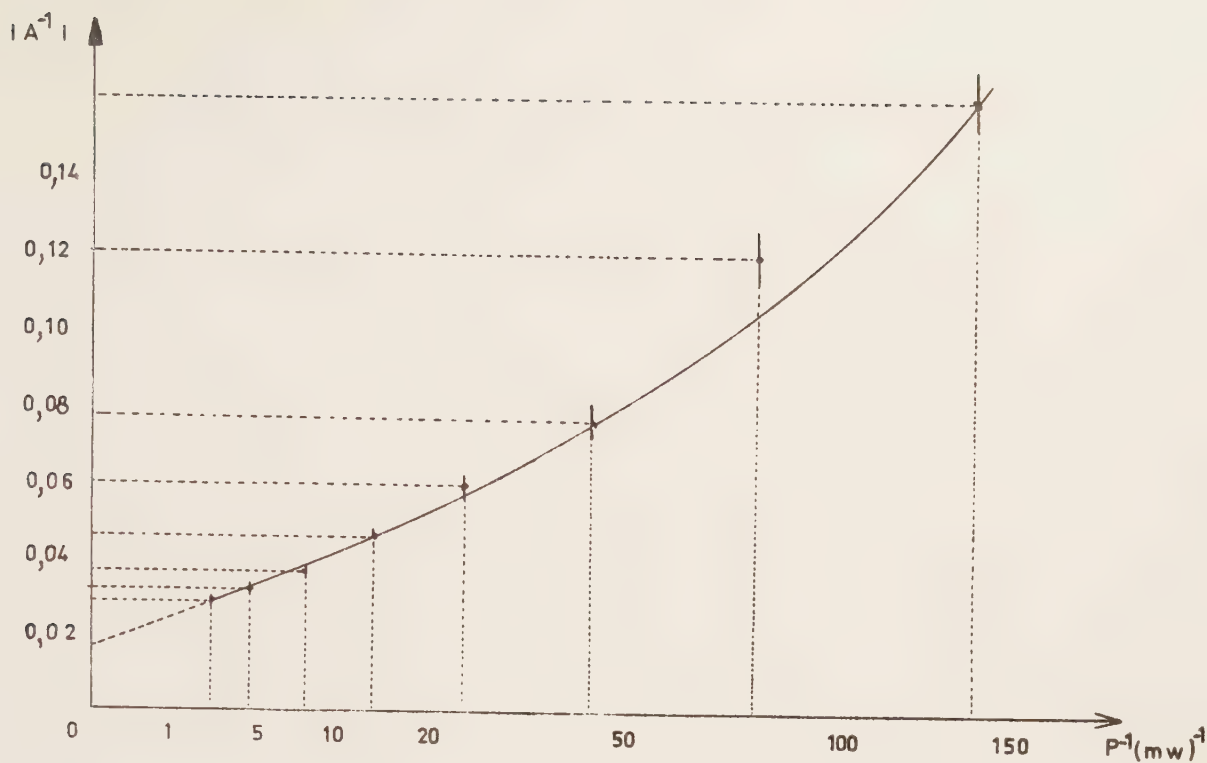


FIG.8 TRIFLUOROETHANOL ET TRI-T-BUTYLPHENOXYLE $|A^{-1}| = f(P^{-1})$

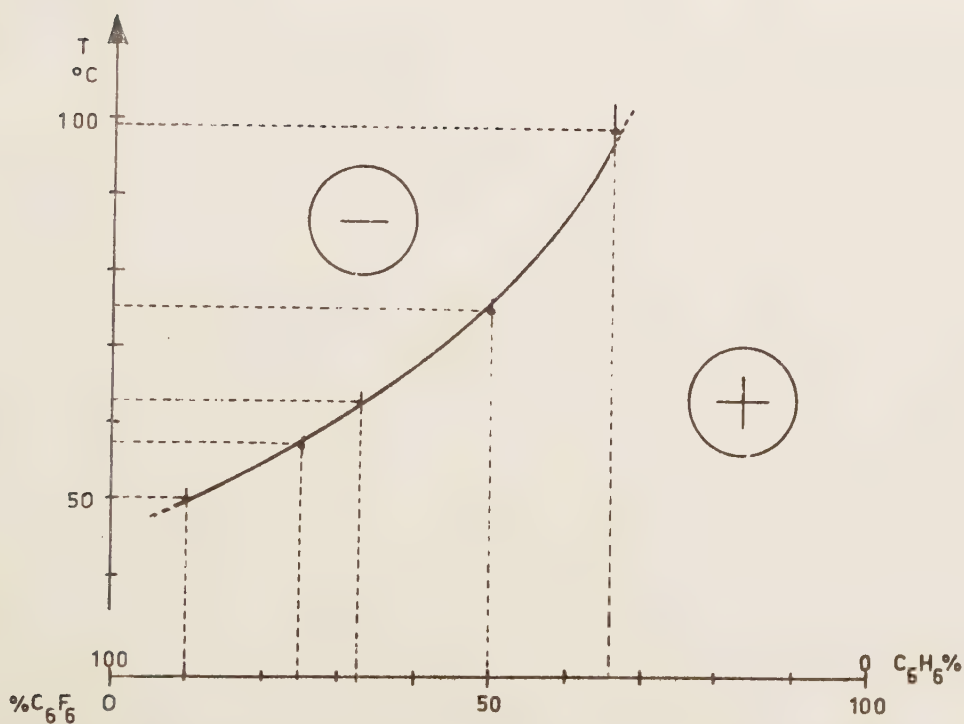


FIG.9 VARIATION DE LA TEMPERATURE D'INVERSION de la solution $C_6H_6 - C_6F_6$ -phenoxyle en fonction de la concentration en C_6H_6

Dans le cas du trifluoroéthanol, la figure 10 donne l'allure de l'évolution de l'accroissement de polarisation en fonction de la température, pour une concentration de 15 % en alcool méthylique et 85 % en trifluoroéthanol, la di-tert-pentyl semiquinone étant utilisée comme agent polarisant.

Ces résultats expérimentaux sont donc relativement complexes ; ils ne peuvent trouver une explication qualitative que dans l'hypothèse d'un système à trois spins au moins, en tenant compte de l'influence de la température.

V - INTERPRETATION:

1°) Hypothèse de trois spins en interaction dipolaire :

L'équation d'évolution d'un système à trois spins, est, rappelons-le :

$$\langle F_z \rangle - F_0 = \left(-\rho_1 \frac{T^{FI}}{T^{FI} + T^{FS}} + \rho_2 \rho_3 f_3 \frac{T^{FS}}{T^{FS} + T^{FI}} \right) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

Dans le cas où toutes les interactions sont dipolaires $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \frac{1}{2}$ et en se plaçant dans le cas optimum $f_3 = 1$.

$$\langle F_z \rangle = F_0 + \left(-\frac{1}{2} \frac{T^{FI}}{T^{FI} + T^{FS}} + \frac{1}{4} \frac{T^{FS}}{T^{FS} + T^{FI}} \right) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

Si nous admettons une relaxation égale par I et par S :

$$\langle F_z \rangle = F_0 + \frac{1}{8} S_0$$

$$\frac{\langle F_z \rangle - F_0}{F_0} = \frac{1}{8} \frac{(S_0)}{F_0}$$

Dans le cas de la di-tert-butyl semiquinone, l'accroissement théorique permis est difficile à évaluer, en raison d'une certaine inhomogénéité de la largeur de raie, mais nous avons vu, dans le cas du proton, que l'accroissement - dans le cas d'une interac-

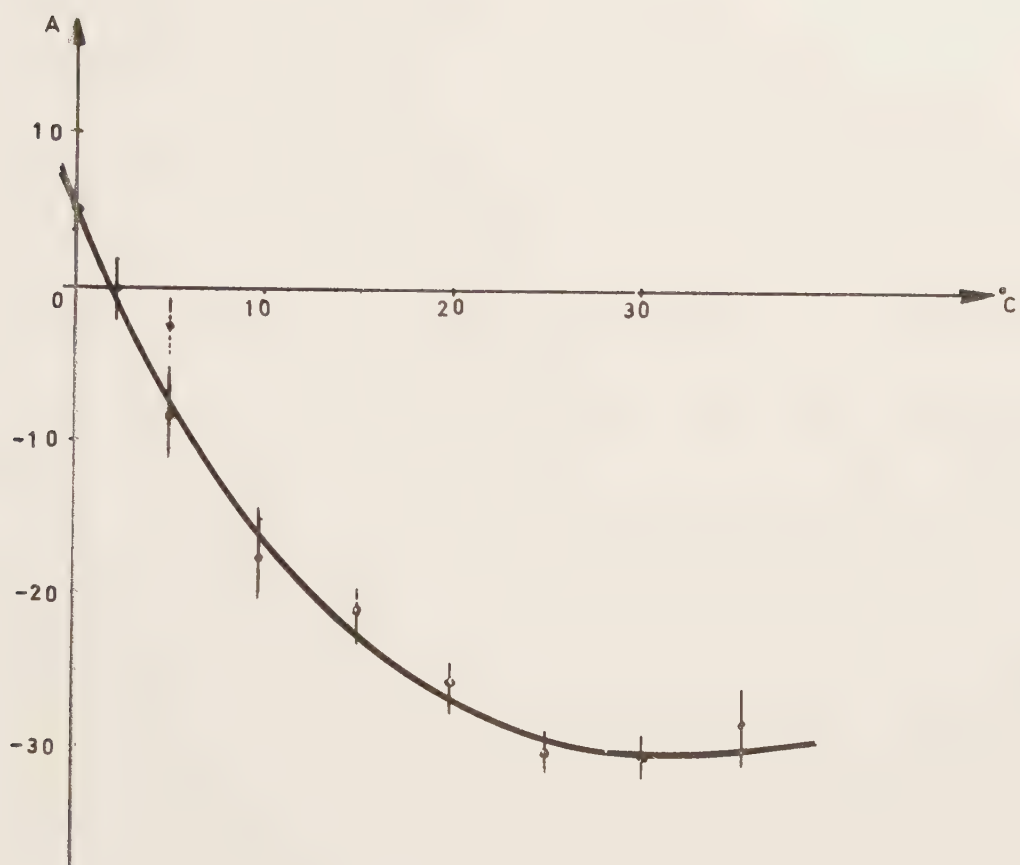


FIG.10 EVOLUTION DE L'ACCROISSEMENT DE POLARISATION AVEC LA TEMPERATURE
(TRIFLUOROETHANOL + ETHANOL + DI-TERT-BUTYL SEMIQUINONE)

tion dipolaire- était de l'ordre de : 75 à 100.

Si $\frac{1}{2} \frac{(S_0)}{F_0} \alpha \approx -100$, on ne devrait avoir que :

$$\frac{\langle r_z \rangle}{F_0} = \dots 25.$$

Or nous trouvons (tableau IX) des valeurs constamment supérieures en valeur absolue, ce qui implique $T^{FI} > T^{FS}$; la relaxation est plus énergique par les électrons que par l'intermédiaire des protons présents.

$T^{FI} = 2 T^{FS}$ conduit à un accroissement de l'ordre de 50, ce qui correspond à la moyenne des résultats obtenus pour la di-tert-butyl semiquinone.

Lorsque la température diminue suffisamment, le temps de corrélation de la diffusion moléculaire augmente, et le calcul des facteurs ρ (chapitre II) n'est plus nécessairement valable ; on peut alors être dans une situation physique où le second terme du crochet est prépondérant, les temps de relaxation étant eux mêmes modifiés par l'abaissement de température ; dans le cas où T^{FI} est principalement lié à une rotation moléculaire, il diminue moins vite que T^{FS} lié à la diffusion moléculaire, puisque le temps de corrélation qui intervient dans la rotation est plus petit que celui lié à la translation des molécules.

2°) Interaction dipolaire et interaction scalaire simultanées :

a) modele à deux interactions seulement :

Plaçons nous par exemple dans le cas de l'hexafluorobenzène dopé au radical phénoxy, et faisons l'hypothèse d'une interaction scalaire entre l'électron paramagnetique du radical et les noyaux de fluor, les résultats expérimentaux allant dans le sens de cette hypothèse. On peut attribuer cette interaction sca-

laire à un certain "accrochage" chimique temporaire des molécules de $C_6 F_6$ autour d'une molécule radicalique, les noyaux ^{19}F d'une molécule "accrochée" pouvant être simultanément en interaction dipolaire avec les électrons des autres molécules de phénoxy. Une situation un peu similaire est réalisée par les solutions de sodium dans l'ammoniac liquide : l'interaction scalaire observée est expliquée par l'hypothèse de grandes cavités entourant l'électron libre et sur lesquelles sont "piégés" les protons, l'interaction scalaire résultante étant modulée par l'échange chimique des protons entre les cavités (12). Dans le modèle qui nous intéresse, il se peut d'ailleurs que certaines molécules de $C_6 F_6$ non "accrochées" donnent lieu exclusivement à une interaction dipolaire avec les électrons paramagnétiques. Dans ce modèle, la polarisation de ^{19}F est régie par $\langle F_z \rangle - F_0 = (-\rho_1 f_1 - \rho_2 f_2) (\langle S_z \rangle - S_0)$ avec ρ_1 et ρ_2 de la forme :

$$\rho_1 = \frac{V_s^s}{V_s^s + V_o^s}$$

$$\rho_2 = \frac{V_s^d}{V_s^s + V_o^d}$$

les indices s et d étant afférents aux contributions scalaire et dipolaire.

Ces deux rapports sont donc différents de ceux établis au chapitre II, et n'atteignent les valeurs $\rho_1 = -1$ et $\rho_2 = \frac{1}{2}$ que dans les cas où l'une ou l'autre des interactions s'annule ; néanmoins, nous avons toujours $\rho_1 < 0$ et $\rho_2 > 0$, et l'effet de ces interactions est le plus souvent à prédominance scalaire.

b) modèle à trois spins :

Lorsqu'il existe une autre espèce de spins, apportés par exemple par un solvant de complément, ou bien des noyaux H et Cl sur la molécule de solvant fluoré, le mécanisme se trouve compliqué. Plaçons nous dans le cas du mélange benzène et hexafluorobenzène. Le couplage entre l'électron libre et les protons du benzène est dipolaire, comme le prouve la très forte polarisation dynamique observée avec le benzène seul (accroissement - 150). Les protons du benzène vont apporter au fluor un couplage à effet dipolaire - comme la réalité expérimentale l'exige - si leur couplage avec le fluor de l'hexafluorobenzène est de type scalaire, et l'effet de cette interaction apportera à F une contribution de type :

$$\langle F_z \rangle - F_0 = + \rho_3 \rho_4 f_4 f_3 (\langle S_z \rangle - S_0) \text{ avec } \rho_3 > 0 > \rho_4$$

ce terme va s'associer aux termes du paragraphe (a), ci-dessus, en augmentant la contribution dipolaire ; l'effet de la concentration en molécules de benzène est inclus dans le facteur de fuite f_3 .

En conclusion, il apparaît qu'une explication des phénomènes observés est possible en tenant compte de l'existence de plusieurs spins et de différentes interactions, mais reste néanmoins délicate en raison de la complexité des situations physiques possibles, en accord avec les résultats de Richards et White à 3 000 et à 12 500 gauss (9), (10) et ceux de J. P. Grivet sur les fréons (19), (14). Une mesure des différents temps de relaxation permettrait de préciser les valeurs relatives des coefficients intervenant dans $\langle F_z \rangle$, en confirmant ou en infirmant les diverses hypothèses.

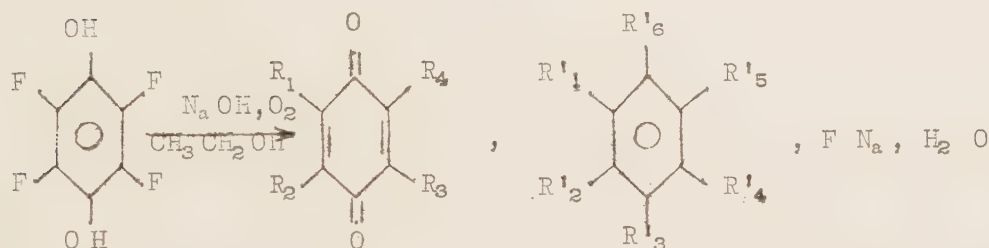
...

VI - CAS PARTICULIER DE LA TETRAFLUOROSEMIQUINONE :

Pour conclure ce chapitre, nous rapportons des observations que nous avons faites sur des noyaux ^{19}F , appartenant à des molécules provenant de l'oxydation de la tétrafluorohydroquinone (15) et de son évolution vers d'autres formes chimiques.

Nous préparons les échantillons d'une manière identique à celle utilisée pour la polarisation des protons de l'éthanol avec la benzosemiquinone ; néanmoins le radical tétrafluorosemiquinone est instable, et évolue très vite en donnant des spectres R. P. E. d'interprétation difficile. Nous avons pourtant pu observer un effet Overhauser sur le fluor, dans les molécules fluorées de la solution alcoolique : tétrafluorohydroquinone non oxydée, tétrafluoroquinone et produits secondaires de réactions. L'observation du signal R. M. N. du fluor des ions radicaliques eux-mêmes paraît exclue, en raison de la très forte interaction hyperfine électron-fluor, manifestée par une séparation hyperfine de 4,14 gauss. Le signal du fluor en l'absence de polarisation dynamique, noyé dans le bruit de fond, n'est pas observable : la concentration de départ en tétrafluorohydroquinone n'excède pas $\frac{1}{3}$ mole par litre, de sorte que la concentration en noyaux ^{19}F est peu élevée. Par contre, le signal R. M. N. en présence de polarisation dynamique est plus de 70 fois supérieur au bruit de fond, dans les meilleures conditions ; l'accroissement mesuré du signal est donc supérieur à 70, et l'accroissement extrapolé supérieur à 100 (ces chiffres ne pouvant être que des ordres de grandeur) ; le signe de l'accroissement ne peut être précisé ; par analogie avec certains résultats concernant le proton (16), nous pourrions prévoir un accroissement positif, mais le comportement du fluor est trop particulier pour que cette hypo-

thèse soit solide. Ce facteur d'accroissement diminue à mesure que le radical évolue, tandis que la largeur du signal de ^{19}F augmente notablement, le temps de relaxation devient bref, et le spectre R. P. E. évolue d'une structure à 5 raies vers une raie unique, en passant par de nombreux stades intermédiaires, ce qui laisse supposer que le fluor -n'ayant pas d'interaction hyperfine observable dans l'ion radicalique- a été substitué. Ces différentes observations suggèrent qu'une évolution globale du type ci-dessous n'est pas exclue, le temps de relaxation nucléaire des fluorures étant généralement bref (17), (18), en accord avec nos observations.



($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ étant des substituants n'entraînant aucune interaction hyperfine au premier ordre).

* Nous tenons à remercier Monsieur le Professeur TATLOW de l'Université de Birmingham, qui a eu l'obligeance de préparer à notre intention un échantillon de tétrafluorohydroquinone.

BIBLIOGRAPHIE du CHAPITRE VI.

- 1 J. P. Imbaud et G. Berthet - C. R. XIème Colloque Ampère -
Eindhoven 1962, North Holland
Publishing Co, 1963 p 705
- 2 R. E. Richards and J. W. White - Proc. Roy. Soc. A. 269, p 301
1962
- 3 R. E. Richards and J. W. White - Disc. of Faraday Soc.,
34, p 96, 1962
- 4 R. E. Richards and J. W. White - Proc. Chem. Soc. March p 119
1962
- 5 R. Müller and K. Ley - Chem. Ber. 87, p 922, 1954
- 6 J. E. Wertz - Chem. Revs. 55, p 921, 1955
- 7 K. Scheffler - Z. Electrochem 65, p 439, 1961
- 8 A. I. Buchachenko - "Stables radicals" Consultant Bureau N. Y.
1965
- 9 R. E. Richards and J. W. White - Proc. Roy. Soc. A. 279, p 474
1964
- 10 R. E. Richards and J. W. White - Proc. Roy. Soc. A. 283, p 459
1965
- 11 J. P. Imbaud et G. Berthet - C. R. Acad. Sc. Paris 261, p 953
1965
- 12 J. Kaplan and C. Kittel - J. Chem. Phys. 21, p 1429, 1953
- 13 J. P. Grivet - C. R. Acad. Sc. Paris - 259, p 776, 1964
- 14 J. P. Grivet - Thèse de 3ème cycle - Paris-Orsay, 1964
- 15 D. E. Anderson, P. J. Franck and H. S. Gutowsky - J. Chem. Phys.
32, p 197, 1960
- 16 R. E. Richards and J. W. White - Proc. Chem. Soc. July, p 201
1963
- 17 I. Solomon and N. Bloembergen - J. Chem. Phys. 25, p 261, 1956
- 18 A. Landesman - C. R. Acad. Sc. Paris, 246, p 1538, 1958

POLARISATION DYNAMIQUE DES NOYAUX DE CARBONE ^{13}C

Les noyaux de carbone ^{13}C possèdent un moment magnétique environ 4 fois plus faible que celui des protons ^1H ; leur abondance naturelle étant de 1 % seulement, le signal naturel de résonance nucléaire met en jeu une énergie 1 600 fois plus petite environ que celle de la R. M. N. du proton, pour un nombre d'atomes de carbone naturel égal à celui des protons ; de plus, en raison du temps de relaxation très long d'un noyau aussi dilué, le rapport des intensités des signaux du ^{13}C et du proton, pour une même fréquence, est encore plus faible que la valeur $\frac{1}{1\,600}$ prévue.

La difficulté d'observation de la résonance nucléaire du ^{13}C est donc réelle ; cependant, l'intérêt des spectres de carbone est grand ; tous les corps organiques sont en effet concernés, et, de plus, les déplacements chimiques et les interactions spin-spin sont de forte intensité ; il n'est donc pas surprenant que cette spectroscopie R. M. N. du ^{13}C ait connu récemment d'importants développements (1 - 10). La polarisation dynamique du carbone va permettre d'atteindre des taux de polarisation notables, facilitant l'enregistrement des spectres, il se trouve, en outre, que le système à trois spins, électron libre - ^1H - ^{13}C , -les deux derniers appartenant à une même molécule- réalise un cas presque idéal de relaxation d'un spin par deux autres ; l'application simultanée de deux champs magnétiques tournants, de grande intensité -l'un à la fréquence de résonance des protons, l'autre à celle des électrons- fait apparaître divers effets, que nous interprétons dans le forma-

I - ASPECTS EXPERIMENTAUX SPECIFIQUES DE LA POLARISATION DYNAMIQUE
DU CARBONE :

1°) Conditions expérimentales d'enregistrement :

Le temps de relaxation du carbone ^{13}C dans la plupart des liquides purs n'est jamais inférieur à 30 secondes, et le plus souvent voisin de une à trois minutes ; il est donc tout à fait indispensable, en R. M. N., de travailler avec un champ magnétique radiofréquence très faible, et d'utiliser un balayage du champ particulièrement lent. En fait, en réalisant les conditions du passage rapide, le rapport signal/bruit est amélioré, mais les raies sont sensiblement élargies, ce qui constitue un inconvénient certain ; la plupart des auteurs (1, 2, 3, 6, 7,) utilisent cependant cette technique, en se plaçant fréquemment sur le mode de dispersion, afin d'avoir un signal moins sensible à la saturation. Il se trouve qu'en dopant le liquide avec une forte quantité de radicaux libres, le temps de relaxation est notablement réduit, dans un rapport 10 dans les meilleurs cas ; nous sommes alors placés dans des conditions d'observation acceptables ; en effectuant un passage sur la résonance en une minute environ, nous réalisons avec une bonne approximation les conditions du passage lent ; le champ radiofréquence est alors de l'ordre du milligauss (0,3 à 3 milligauss), et nous l'ajustons suivant l'échantillon pour obtenir le meilleur signal. En dépit de ces bonnes conditions expérimentales, les signaux de carbone des solvants usuels, en abondance naturelle, correspondent dans notre spectromètre, à une tension H. F. ne dépassant jamais 200 nanovolts à la sortie du pont, ceci en utilisant la polarisation dynamique.

...

2°) Découplage de spin :

Nous avons exposé sommairement au chapitre II l'effet d'un champ de radiofréquence intense, dans un système de deux spins I_1 et I_2 en interaction bilinéaire, le champ de radiofréquence "découplant" l'effet de l'interaction scalaire, et supprimant ainsi les multiplets dont elle est responsable. Le découplage de spin présente un triple intérêt :

- l'ensemble des composantes de la résonance de I_2 -ici le carbone- résultant de l'interaction avec les spins I_1 -ici le proton, ou le fluor, de la molécule portant le carbone envisagé- se réduit à une raie unique, avec pour conséquence secondaire une augmentation notable du signal.
- le découplage a lieu rigoureusement à la fréquence de résonance des protons (ou du fluor) responsables de l'interaction, ce qui permet, connaissant le spectre des protons, d'identifier ceux directement concernés par l'interaction, sans ambiguïté ; de plus, dans le cas de spectres complexes, le découplage permet aussi d'éliminer certains multiplets gênants.
- la condition de découplage étant réalisée pour I_1 , nous avons :

$$|\gamma_1 B_1| \gg |A|$$

si A est la constante de l'interaction de sorte que la condition de saturation :

$$\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \gg 1$$

sera réalisée à fortiori, et $\langle I_{1z} \rangle = 0$.

...

Le processus de relaxation de I_1 (le carbone ^{13}C) par l'intermédiaire de I_2 va être altéré, et une modification de l'intensité du signal peut survenir.

L'appareillage expérimental nécessaire à la réalisation du découplage de spin devra ainsi comporter :

- un générateur haute fréquence, de la plus grande stabilité possible, et délivrant une puissance élevée ; nous

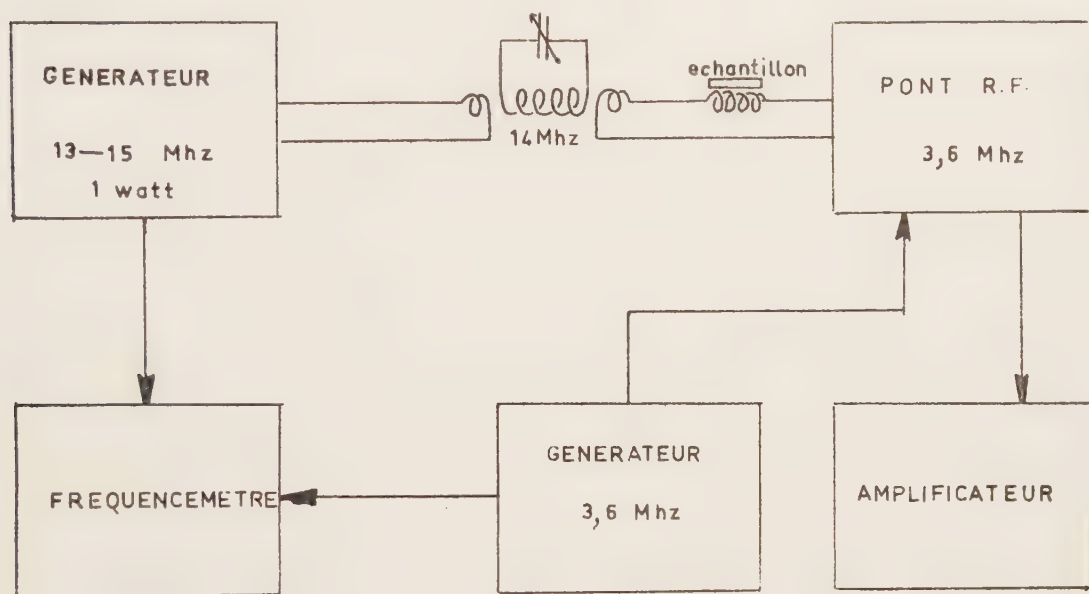


FIG 1 DISPOSITIF DE DECOUPLAGE DE SPIN (FLUOR, HYDROGÈNE)

utilisons un oscillateur de puissance, fournissant 700 milliwatts entre 13 et 15 MHz sur une charge d'une centaine d'ohms ; la dérive en est faible, après plusieurs heures de fonctionnement, mais il est néanmoins indispensable de mesurer sa fréquence en permanence, en raison de la précision exigée pour le découplage.

- une bobine de saturation, créant au niveau de l'échantillon le champ magnétique du découplage. Nous sommes parvenus à utiliser la bobine même de résonance nucléaire pour obtenir ce champ, grâce au dispositif de la figure 1.

L'impédance du pont, vue du point de connexion C de la bobine est très faible pour la radiofréquence de 14 MHz, ce qui ferme le circuit d'injection sur la seule impédance de la bobine de résonance nucléaire (impédance elle-même modérée à 14 MHz) ; réciproquement l'unique boucle B A servant au couplage avec le générateur à 14 MHz constitue une self inductance petite devant celle de la bobine d'essai, de sorte que le fonctionnement du pont n'est pas perturbé par cette boucle ; le rapport signal/bruit de la résonance nucléaire n'est pas non plus altéré d'une façon appréciable. Cependant, une tension importante à 14 MHz apparaît à la sortie du pont et elle est donc appliquée à l'amplificateur à 3,6 MHz ; le fonctionnement de l'amplificateur n'est pas perturbé, en raison de la bonne sélectivité de l'étage d'entrée et de l'écart important existant entre les deux fréquences. Pour la réalisation pratique, il faut noter que la boucle d'injection et le transformateur accordé adaptant les impédances seront placés à quelques centimètres seulement de la cavité et de la bobine d'essai, à l'intérieur même de l'entrefer de l'électroaimant, afin de perturber le moins possible l'impédance de la bobine d'essai.

II - ETUDES D'ALCOOLS DOUES AVEC LE RADICAL DI-TERT-BUTYL 2.5. SEMI-QUINONE :

1°) Ethanol enrichi à 51 % de ^{13}C - 1 *

* Nous remercions très vivement Monsieur PICHAT, chef de la section des molécules marquées du C. E. A. qui a eu l'extrême obligeance de mettre à notre disposition les moyens de son laboratoire ainsi que la matière première pour la synthèse de cet éthanol. Monsieur FARGE a eu l'amabilité de se charger de cette laborieuse préparation : qu'il trouve ici l'expression de toute notre gratitude : son aide a été pour nous inestimable.

Nous avons utilisé cet alcool enrichi à 51 % comme référence et pour faciliter les réglages de notre spectromètre, en raison de son signal intense. Le spectre R. M. N. de cet alcool se présente comme un triplet (fig. 2) d'intensité 1, 2, 1, de séparation 143 Hz -soit 133 milligauss- attribué à une interaction spin-spin avec les deux hydrogènes liés.

La résonance se produit à la fréquence de 3 617 615 Hz, dans le champ où les protons résonnent à 14 386 240 Hz.

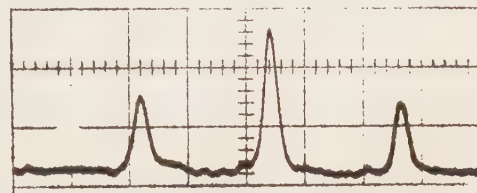


Fig. 2 ^{13}C alcool à 51 % de $^{13}\text{C} - 1$.

Nous pensions pouvoir observer sur cet alcool un signal de carbone supérieur au bruit de fond, en l'absence de polarisation dynamique ; cela s'est avéré impossible, bien que l'estimation qui suit, relative à l'ordre de grandeur de ce signal à partir de celui de l'hydrogène du même échantillon à même fréquence le prévoyait supérieur au bruit par un facteur 2, avec des conditions de passage lent et une forte constante de temps pour filtrer le bruit. Le proton donne un signal de rapport signal/bruit voisin de 100 ; comme l'échantillon possède 12 fois plus de protons que de carbone ^{13} , le signal de ce dernier met en jeu une énergie 48 fois plus petite que le signal du proton, d'où le rapport

$\frac{100}{48} \simeq 2$. Cette impossibilité d'observer le signal sans polarisation dynamique ne nous a malheureusement pas permis de noter le signe de l'accrois-

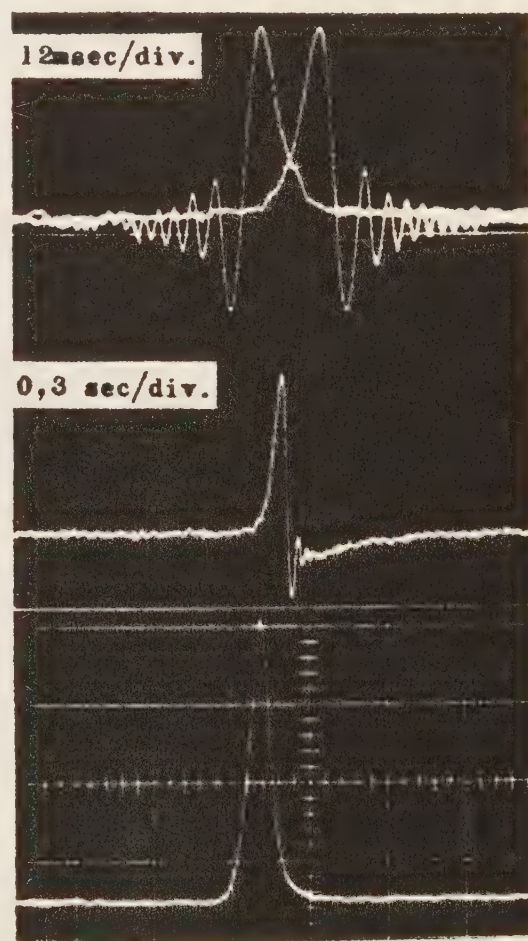


Fig. 3 ^1H (même échantillon) en bas 3 sec./division

sement de polarisation. L'application du champ ultra haute fréquence de saturation de la R. P. E. donne un signal intense, de rapport signal/bruit 30 à 50 ; le champ radiofréquence intense, à la fréquence de résonance des protons (14 386 240 Hz) découple alors l'interaction spin-spin de 143 hz, et il subsiste une raie unique ; la réduction des trois composantes à une seule devrait s'accompagner d'une augmentation par 2 de l'intensité de la raie unique par rapport à celle de la composante centrale du triplet ; en fait, nous avons observé une augmentation plus importante, variant de 4 à 8 suivant l'échantillon (fig. 4), qui est interprétée dans le formalisme du système à 3 spins, à la fin de ce chapitre ; cette augmentation d'intensité s'accompagne dans certains cas d'une diminution de la largeur de raie. Notons que la raie unique n'est pas observable, en présence du seul champ de découplage, le champ ultra haute fréquence étant absent ; ceci nous permet d'évaluer l'accroissement de signal par polarisation dynamique à un facteur 200 au moins.

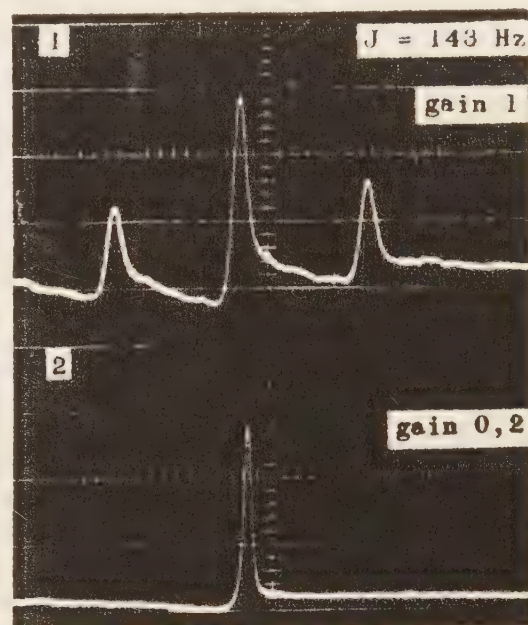


Fig. 4 Découplage de spin dans l'éthanol enrichi à 51 % de ^{13}C 1.

Nous avons cherché à observer et à préciser des phénomènes similaires dans d'autres solvants, et les résultats obtenus se sont révélés comparables.

2°) Ethanol naturel :

Dans nos expériences, ce signal n'est pas observable avec une simple polarisation dynamique, comme cela était prévisible compte tenu du rapport

la R. M. N. de leurs noyaux ^{13}C , normalement affectés d'un temps de relaxation considérable (au moins 100 secondes). En outre, nous avons pu mettre en évidence une résonance ^{13}C liée à la présence de radical tert-butyl-phénoxy.

1°) Benzène :

a) le spectre du benzène est un doublet, de séparation 160 ± 1 Hz, en accord avec les observations d'autres auteurs (1, 11) ; par découplage, nous observons une raie unique, avec accroissement de signal (11).

On peut remarquer sur la figure 7 un phénomène de passage, sur le doublet du benzène : la deuxième composante, dans le sens du passage sur la résonance, est plus petite que la première, alors qu'à priori elles doivent être égales; ce phénomène est d'autant plus marqué que la vitesse de passage sur la résonance est plus grande, et il n'apparaît pas aux très faibles vitesses (figure 8), (aux vitesses élevées, il est difficilement observable en raison de la diminution importante du rapport signal/bruit). Ce phénomène a déjà été observé par Lauterbur (3), (7), dans tous ses enregistrements en "passage rapide", en l'absence de centres paramagnétiques dans la solution ; cet auteur l'attribue à un transfert de moment magnétique par relaxation ^{13}C - ^1H ,

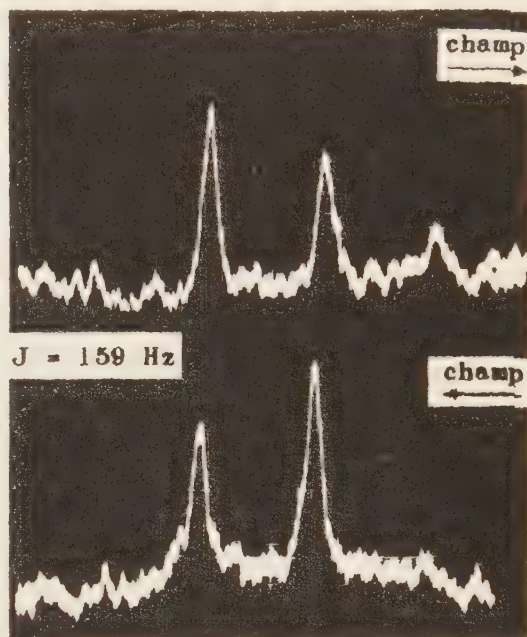


Fig. 7

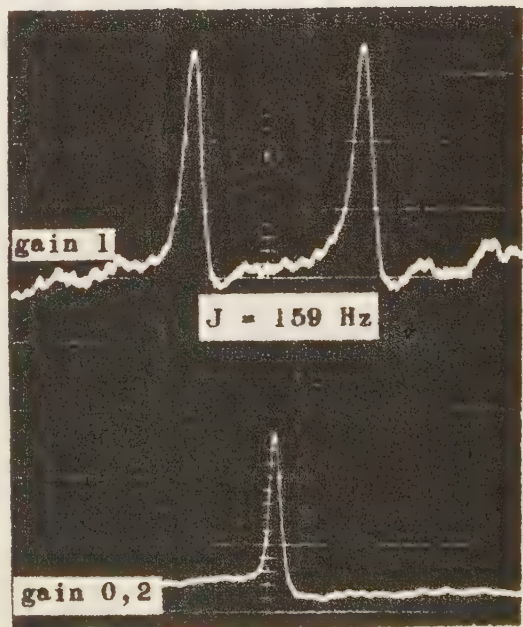


Fig. 8 Découplage de spin sur le

analogue au transfert par échange chimique décrit par Mc. Donnell(13) et Patterson (14).

Une diminution de la largeur de raie, sous l'effet du découplage, est également observée (fig. 8).

b) lorsque le radical, en solution concentrée, est partiellement détruit, il apparaît sur les enregistrements, à côté du signal du carbone du benzène, un spectre à 5 raies (fig. 9). Nous l'attribuons aux noyaux ^{13}C appartenant aux groupements tertbutyliques des molécules vers lesquelles évolue le radical : tri-tert-butyl phénol et peroxyde de tri-tert-butyl-phénoxyle ; il semble exclu, en effet, que ce spectre puisse être attribué aux carbones du radical lui-même ; d'une part le couplage hyperfin de l'électron libre avec ces carbones rend peu probable la possibilité de détection de leur résonance ; d'autre part, il se trouve qu'une solution de phénoxyle purement radicalique dans le benzène ne donne pas lieu à cette résonance à cinq raies.

Les carbones des groupes CH_3 donnent un quartet, de séparation mesurée 126 ± 1 Hz, le carbone tertiaire donnant une raie unique, déplacée par rapport au centre du quartet d'environ 15 ± 1 Hz, lui-même déplacé d'environ 360 Hz par rapport au centre du doublet du benzène (100 p.p.m.). Les intensités mesurées sont en accord avec celles ...

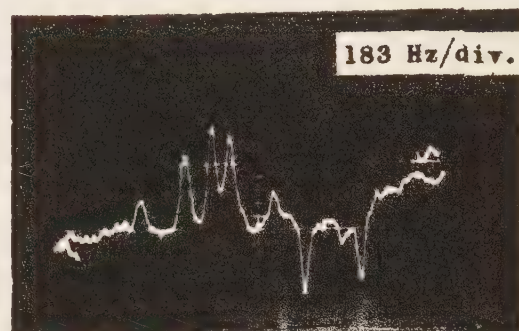


Fig. 9

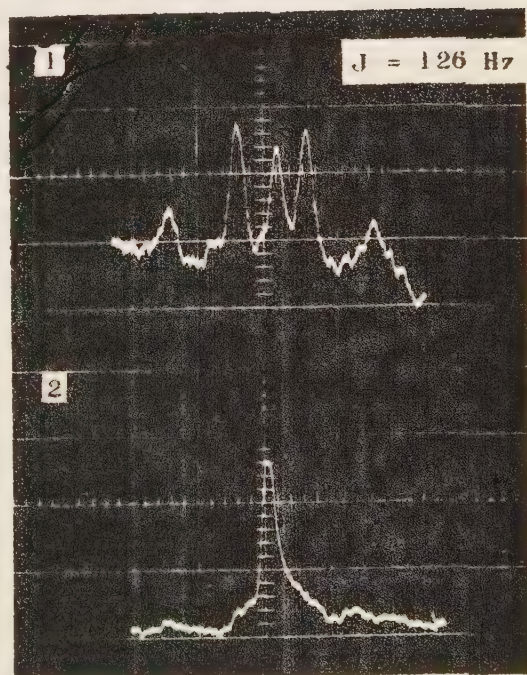


Fig. 10 et fig. 11

calculées, comme nous allons le voir, quoique la raie centrale voit son intensité légèrement varier avec les conditions de passage ; cela tend à prouver que la relaxation de ce carbone peut être différente de celle des carbones appartenant aux groupes $-\text{CH}_3$; les intensités relatives prévues sont entre elles comme les nombres 3, 9, 8, 9, 3 en accord approximatif avec celles mesurées sur les figures 9 et 10.

On remarque, de plus, sur la figure 9 que les signes des raies du groupement tert-butylique et des raies du benzène sont opposés, ce qui montre que l'interaction des carbones de $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ avec les électrons libres du radical est d'un type différent de celle responsable de l'effet Overhauser des molécules du benzène ; les protons du benzène bénéficiant d'une polarisation négative, il est probable qu'il en est de même pour les carbones du cycle benzénique ; les carbones tert-butyliques, de signe opposé, auraient dans ces conditions une polarisation positive, hypothèse confirmée par le fait que les protons tert-butyliques du radical détruit bénéficient d'une polarisation positive, selon nos observations à 3 400 gauss, sous moyenne résolution, à température ordinaire, confirmées par celle de Richards, sous haute résolution, à 12 500 gauss (15).

De plus, l'accroissement de signal par effet Overhauser sur les carbones de $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ est certainement supérieur à celui existant pour le benzène, comme le montre l'estimation suivante : la concentration en radical détruit, dans les conditions où sont faits les enregistrements photographiques 9, 10 et 11 ne dépasse en aucun cas 1 mole de phénoxyde par litre de benzène (la valeur exacte, difficile à évaluer, est probablement voisine de 0,6 mole par litre), soit moins d'un groupe tert-butylique par molécule de benzène, ce qui équivaut à 4 carbones tert-butyliques pour 6 carbones benzéniques. Compte tenu des structures fines des deux groupements, la composante la plus intense des groupements $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ devrait finalement être 3 fois plus petite que l'une des composantes du doublet

du benzène...

Ces intensités étant trouvées égales expérimentalement et de signe opposé il faut admettre que ces groupes tert-butylques subissent une polarisation plus énergique que les carbones du benzène, ce qui confirme l'hypothèse de leur couplage direct à l'électron libre, susceptible de donner un accroissement plus grand de polarisation.

2°) Hexafluorobenzène :

Le signal est encore un doublet, de séparation 260 Hz. Il présente une largeur de raie plus importante que celle du benzène, dans tous les cas. Le découplage du fluor, à 13,533 050 Mhz donne une raie unique avec augmentation d'amplitude par un facteur 4.

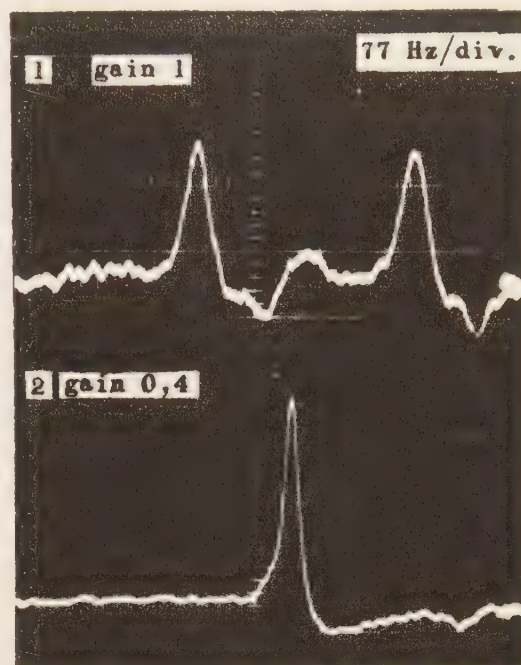


Fig. 12 Hexafluorobenzène

1) sans découplage } de ^{19}F
2) avec découplage }

3°) Tetrafluorobenzène :

L'intensité de la résonance du carbone 13 de cette molécule est très faible, et le doublet a une forte largeur de raie (fig. 13).

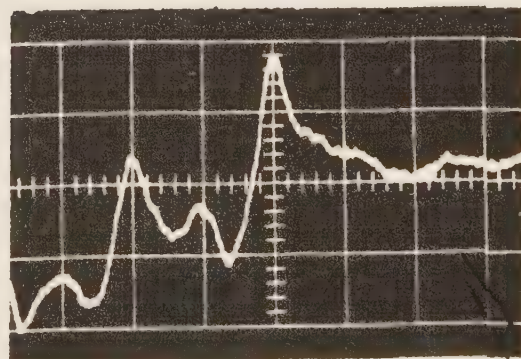


Fig. 13

La figure 14, montre une expérience de double découplage :
en haut, découplage à la fréquence des protons, seul le groupe tert-butyle est affecté (le doublet du tétrafluorobenzène est à peine visible, les conditions de passage le défavorisant),
en bas, découplage à la fréquence du fluor : seul le tétrafluorobenzène est affecté. La raie reste d'ailleurs large.

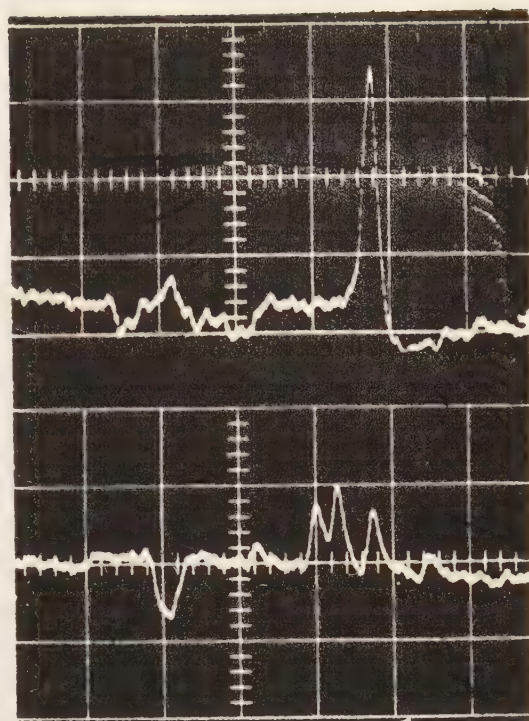


Fig. 14

IV - INTERPRETATION DES EFFETS DUS AU DECOUPLAGE DE SPIN :

En l'absence de découplage de spin, la polarisation $\langle C_z \rangle - C_0$ du carbone s'exprime par la relation du chapitre II :

$$\langle C_z \rangle - C_0 = \left[-\rho_1 \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^I} \right) + \rho_2 \rho_3 \left(1 - \frac{T_1^T}{T_1^S} \right) f_3 \right] (\langle S_z \rangle - S_0)$$

avec les notations :

ρ_1, ρ_2, ρ_3 : coefficients liés à la nature de l'interaction

f_3 : coefficient de fuite de l'interaction électron libre-protons couplés au carbone 13.

T_1^T : temps de relaxation total du noyau ^{13}C , tel que :

$$\frac{1}{T_1^T} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_1^{CS}} + \frac{1}{T_1^{CI}}$$

T_1^I : temps de relaxation partiel du noyau ^{13}C , du aux mécanismes autres que l'interaction avec S tel que $\frac{1}{T_1^I} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_1^{CI}}$

...

T_1^S : temps de relaxation partiel du noyau ^{13}C , dû aux mécanismes autres que l'interaction avec I, tel que

$$\frac{1}{T_1^S} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_1^{CS}} \quad (\text{on a d'ailleurs } \frac{1}{T_1^S} = \frac{1}{T_1^I} + \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_1^I})$$

T_1 : temps de relaxation caractérisant la relaxation propre du noyau ^{13}C peut être considéré comme négligeable devant le temps de relaxation caractéristique des interactions $^{13}\text{C} \longleftrightarrow \text{électron S}$ et $^{13}\text{C} \longleftrightarrow \text{proton}$, et devient :

$$\langle C_z \rangle - C_0 = (-\rho_1 \frac{T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} + \rho_2 \rho_3 \frac{T_1^{CS}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} f_3) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

1°) Effet sur les noyaux ^{13}C des molécules de solvant :

Pour les protons des molécules de solvant, nous savons que $\rho_2 = \frac{1}{2}$ (interaction dipolaire). Le couplage bilinéaire est équivalent pour la relaxation, à un couplage dipolaire (16), donc $\rho_2 = \frac{1}{2}$; si nous supposons en outre $\rho_1 = \frac{1}{2}$, pour l'interaction électron S $\longleftrightarrow$ carbone ^{13}C des molécules de solvant -hypothèse qui sera confirmée par confrontation avec les résultats expérimentaux- nous avons :

$$\langle C_z \rangle - C_0 = (-\frac{1}{2} \frac{T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} + \frac{1}{4} f_3 \frac{T_1^{CS}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}}) (\langle S_z \rangle - S_0)$$

dans le cas optimum où $f_3 = 1$ (pas de fuite dans la relaxation proton $\rightarrow$ électron)

$$\langle C_z \rangle - C_0 = +\frac{1}{4} \frac{T_1^{CS} - 2 T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} (\langle S_z \rangle - S_0)$$

La polarisation est plus faible que celle qui résulterait de l'existence du seul couplage $^{13}\text{C} \longleftrightarrow \text{S}$, et l'accroissement est négatif si $2 T_1^{CI} > T_1^{CS}$.

En présence de découplage de spin, nous devons revenir à l'équation primitive, simplifiée par l'hypothèse de T_1 très grand, soit (chapitre II) :

...

$$\langle C_z \rangle - C_0 = - \rho_1 \frac{T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} (\langle S_z \rangle - S_0) - \rho_2 \frac{T_1^{CS}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} (\langle I_z \rangle - I_0)$$

Dans ce cas, en effet, $\langle I_z \rangle - I_0 \neq \rho_3 f_3 (\langle S_z \rangle - S_0)$ puisque

$\langle I_z \rangle = 0$, et avec $\rho_2 = \frac{1}{2}$ et l'hypothèse $\rho_1 = \frac{1}{2}$

$$\langle C_z \rangle - C_0 = + \frac{1}{2} \frac{T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} s S_0 + \frac{1}{2} \frac{T_1^{CS}}{T_1^{CI} + T_1^{CI}} \frac{\gamma_I}{\gamma_S} S_0$$

où $s = \frac{S_0 - \langle S_z \rangle}{S_0}$ facteur de saturation

$$\langle C_z \rangle - C_0 = \frac{1}{4} \frac{2 T_1^{CS} \frac{\gamma_I}{\gamma_S} + 2 s T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} S_0$$

Dans ce cas, la polarisation obtenue est toujours négative, et supérieure en valeur absolue à celle que l'on obtient en l'absence du découplage de spin. Cette dernière conclusion est en accord avec les résultats expérimentaux observés, ce qui confirme les hypothèses :

$\rho_1 = \frac{1}{2}$, couplage dipolaire électron-noyau

$$T_1^{CS} < 2 T_1^{CI}$$

ainsi que celle de l'existence d'un accroissement négatif pour le signal du carbone ¹³ des molécules du solvant.

2°) Effet sur les molécules dissoutes, de type tri-tert-butyl-phénol :

Dans le cas des carbones tert-butyliques des molécules de radical détruit, l'accroissement est donc positif, en accord avec le calcul :

$\rho_1 = - \frac{1}{2} = \rho_2$ couplage scalaire.

$$\rho_2 = \frac{1}{2}$$

en l'absence de découplage : $\langle C_z \rangle - C_0 = - \frac{1}{4} \frac{T_1^{CS} - 2 T_1^{CI}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} (\langle S_z \rangle - S_0)$

en présence de découplage : $\langle C_z \rangle - C_0 = - \frac{1}{4} \frac{2s T_1^{CI} - 2 T_1^{CS} \frac{\gamma_I}{\gamma_S}}{T_1^{CI} + T_1^{CS}} S_0$

et les hypothèses sont en accord avec les apparences expérimentales.
...

3°) Ordre de grandeur de l'accroissement de signal obtenu par découplage :

Le rapport des polarisations obtenues en présence et en l'absence de découplage de spin est donc :

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{(\langle C_z \rangle - C_0)_2}{(\langle C_z \rangle - C_0)_1} = \frac{2s \frac{1}{T_1^{CI}} + 2 \frac{\gamma_I}{\gamma_C} \frac{1}{T_1^{CS}}}{2 + \frac{1}{T_1^{CI}} - \frac{1}{T_1^{CS}}}$$

pour une saturation électronique totale $s = 1$, et si nous posons :

$$\frac{T_1^{CS}}{T_1^{CI}} = r, \text{ il vient : } \frac{P_2}{P_1} = \frac{1 + r \frac{\gamma_I}{\gamma_C}}{1 - \frac{1}{2} r}$$

les cas expérimentaux observés correspondent approximativement -compte tenu de l'accroissement de signal imputable à la réduction du multiplet à une raie unique- à une valeur de $\frac{P_2}{P_1}$ de l'ordre de 2, de sorte que $r \approx 1$. Dans ce cas, la relaxation par les protons est ainsi du même ordre que la relaxation directe par les électrons.

Dans le cas particulier où $\frac{P_2}{P_1}$ serait égal à 4, nous aurions $r = 1,5$, ce qui montre qu'une faible variation du rapport $\frac{T_1^{CS}}{T_1^{CI}}$ a une incidence importante sur l'accroissement de signal par découplage.

4°) Effet de rétrécissement :

La théorie des spectres de multiplets dans les liquides prévoit pour la largeur de raie des composantes du multiplet (16),

$$(17) : \frac{1}{T_C} = \frac{1}{T_1^C} + \frac{1}{2} \frac{1}{T_1^I} \quad (\text{valable pour un doublet}).$$

$\frac{1}{T_C}$: largeur de la résonance des raies du multiplet

T_1^C : temps de relaxation du carbone ^{13} -dans le cas nous concernant- en l'absence de l'interaction $C \longleftrightarrow I$.

T_1^I : temps de relaxation des protons auxquels est couplé le carbone, en l'absence de l'interaction $C \leftrightarrow I$.

La largeur du signal découplé est donnée par $\frac{1}{T_1^C}$ seulement (15).

Le rétrécissement est donc observable toutes les fois que T_1^C est de l'ordre de grandeur, ou bien plus grand, que $2 T_1^I$, ce qui est généralement vérifié. Le facteur de rétrécissement varie de 1,3 à 2,5 environ ; il devrait être plus grand, puisque le temps de relaxation T_1^I est assez court.

En fait, nous pouvons voir que divers phénomènes compliquent les apparences. Tout d'abord, la largeur résiduelle de la raie est plus grande que $\frac{1}{T_1^C}$, puisqu'on la trouve égale à 10 Hz environ ; or le temps de relaxation du carbone, dans les conditions où nous opérons, est plus près de 1 sec. et même de 10 sec. que de $\frac{1}{10}$ seconde ; on peut attribuer cette largeur à l'inhomogénéité de notre électroaimant, du moins pour une part. De plus, la relation $\frac{1}{T_1^C} = \frac{1}{T_1^C} + \frac{1}{2 T_1^I}$ n'est exacte en toute rigueur que si les deux champs fluctuants responsables, l'un de la relaxation de C, l'autre de la relaxation de I, ne sont pas corrélés ; C et I appartenant à un même groupement chimique (Ex. : $-CH_3$), et relaxant l'un et l'autre par couplage avec les électrons libres, il est douteux que cette hypothèse reste entièrement valable. Enfin, il est probable (7) que la largeur résiduelle comporte une contribution due à une faible interaction avec d'autres noyaux de la molécule, essentiellement ^1H et ^{19}F non découplés en même temps que ceux responsables de l'interaction principale, en raison de leur fréquence de résonance différente.

Les divers phénomènes observés s'expliquent donc convenablement par la théorie de deux ou plusieurs spins en interaction ; une vérification plus précise et plus quantitative exigerait d'ailleurs la connaissance exacte des divers temps de relaxation du système.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- 1 P. C. Lauterbur - J. Chem. Phys. 25, p 217, 1957
- 2 C. H. Holm - J. Chem. Phys. 26, p 707, 1957
- 3 P. C. Lauterbur - Ann. N. Y. Acad. Sc. 70, p 841, 1958
- 4 H. Muller and D. E. Pritchard - J. Chem. Phys. 31, p 1471, 1959
- 5 D. J. Parker and J. J. Conradi - J. Chem. Phys. 33, p 629, 1960
- 6 F. Spiesecke and W. G. Schneider - J. Chem. Phys. 35, p 722,
1961
- 7 P. C. Lauterbur - J. Am. Chem. Soc. 83, p 1838, 1961
- 8 E. G. Paul and D. M. Grant - J. Am. Chem. Soc. 85, p 1701, 1963
- 9 E. G. Paul and D. M. Grant - J. Am. Chem. Soc. 86, p 2977, 1964
- 10 D. M. Grant and E. G. Paul - J. Am. Chem. Soc. 86, p 2984, 1964
- 11 Hausser and Reinbold - Phys. Lett. 2, p 53, 1962
- 12 R. E. Richards and J. W. White - Disc. of Faraday Soc. 34, p 96
1962
- 13 H. M. Mc Donnell and D. D. Thomson - J. Chem. Phys. 26, p 958,
1957
31, p 85,
1959
- 14 A. Patterson Jr. and R. E. Hinger - Z. Electrochem - 64, p 98,
1960
- 15 R. E. Richards and J. W. White - Proc. of the Chem. Soc. July
p 201, 1963
- 16 A. Abragam - The Principles of Nuclear Magnetism - The Oxford
University Press 1961
- 17 F. Bloch - Phys. Rev. 102, p 104, 1956

Après avoir brièvement rappelé les théories fondamentales de la relaxation et décrit l'effet Overhauser, nous avons défini un modèle à trois spins en interaction, suffisamment général pour être directement utilisable dans la discussion de tous nos résultats. Dans un système donné, la coexistence possible de plusieurs types de couplages permet de prévoir théoriquement une grande diversité de résultats expérimentaux, que nous avons pu constater et analyser.

Nous avons construit et mis au point un spectromètre approprié à l'étude par effet Overhauser de plusieurs noyaux dans un champ directeur de l'ordre de 3 400 gauss. Ce spectromètre fonctionne à la fréquence de 14,3 MHz pour l'hydrogène, de 13,6 MHz pour le fluor et de 3,6 MHz pour le carbone 13. Ses performances se sont révélées satisfaisantes pour les applications envisagées ; en particulier, et c'est là une des originalités de cet appareil, sa sensibilité est bonne tant en résonance paramagnétique électronique qu'en résonance magnétique nucléaire, compte tenu de la simplicité des moyens mis en oeuvre pour le réaliser ; le choix d'excellents composants n'est certainement pas étranger à ce résultat. Les qualités du montage et sa double fonction de détection assurent des réglages précis pour superposer exactement les fréquences R. P. E. et R. M. N., et permettent un contrôle permanent de l'état paramagnétique de l'échantillon de la solution étudiée.

Nous avons analysé le facteur de fuite de l'effet Overhauser des protons de l'éthanol dopé avec des ions semi-quinoniques et observé ses variations en fonction de la concentration en radicaux ; ceci nous a permis de mettre en évidence un phénomène que

nous avons retrouvé dans l'étude d'autres espèces nucléaires, le rôle particulier joué dans le mécanisme de relaxation par les molécules parasites produites par destruction des molécules radicaliques ; nous avons pu définir les conditions optima permettant d'atteindre un facteur de fuite voisin de l'unité. Nous avons également mesuré le taux de polarisation maximum obtenu dans des solutions alcooliques de benzochlorosémiquinones et mis en évidence par des mesures comparées, l'influence défavorable de la présence du chlore sur le facteur de fuite ; toutefois, nous n'avons pas encore pu donner une explication définitive de ce phénomène. Au cours de cette étude sur l'hydrogène, nous avons confirmé le rôle de la structure hyperfine sur l'effet Overhauser observé et montré la concordance excellente de nos résultats avec les prévisions théoriques. L'étude des variations du signal R. M. N., en effet Overhauser, en fonction du champ appliqué, nous est apparue comme une méthode indirecte très sensible de détection de la R. P. E.

Cette première étude ayant défini les meilleures conditions expérimentales, nous avons entrepris une étude du cas plus délicat de l'effet Overhauser du fluor dans des liquides organiques ; les apparences observées sont alors rendues complexes par la présence simultanée de plusieurs espèces de spins dans la solution et par les particularités physicochimiques du fluor, en accord avec les résultats de plusieurs auteurs dans différents cas particuliers ; nous avons aussi abordé une étude systématique des effets de température et de dilution, et le modèle de relaxation faisant intervenir au moins trois spins en interaction conduit à une explication qualitativement correcte des phénomènes expérimentaux ; une mesure exacte des temps de relaxation permettrait d'ailleurs de préciser

les valeurs relatives des différents couplages. Dans le cas des solvants dopés à la tétrafluorosemiquinone, nous avons mis en évidence un comportement particulier de la R. M. N. du fluor, et l'observation simultanée de la R. P. E. du radical et de l'effet Overhauser du ^{19}F fournit quelques indications sur l'évolution chimique de ce radical, à notre connaissance non encore étudié

Enfin, l'effet Overhauser associé à une double irradiation du type "découplage de spin" s'est révélé un moyen puissant pour l'étude du carbone 13. En dépit de la faible concentration isotopique du ^{13}C , dans les échantillons non enrichis, nous avons pu détecter la R. M. N. de ce noyau avec un bon rapport signal/bruit, en utilisant des échantillons de faibles dimensions permettant de profiter de l'homogénéité spatiale du champ magnétique, ; les conditions d'enregistrement sont voisines du passage lent. A côté des structures fines du carbone 13 des molécules de solvants, nous avons mis en évidence la polarisation dynamique des ^{13}C des groupements tert-butyliques de molécules produites par destruction spontanée du radical tri-tert-butyl 2.4.6. phénoxy et analysé ses caractères propres ; le signe de l'accroissement a été déterminé au moyen des résultats fournis par le découplage de spin. L'ensemble des effets physiques observés sur le ^{13}C de plusieurs solvants, par découplage de spin, en particulier l'accroissement de signal et l'effet de rétrécissement, s'interprètent sans ambiguïté dans le modèle à trois spins.

Les études présentées dans ce mémoire sur l'effet Overhauser en milieu liquide fournissent des indications précises sur la nature et l'importance relative des différentes interactions entre les spins en présence. De nombreux développements ultérieurs

sont envisagés, susceptibles d'apporter des précisions très utiles ; leur mise en oeuvre exige cependant un perfectionnement de nos techniques. Nous avons déjà signalé l'intérêt d'une mesure simultanée des différents temps de relaxation ; il serait également important de suivre avec précision l'évolution des phénomènes en fonction de la température au moyen de techniques appropriées. Enfin, l'utilisation simultanée de l'effet Overhauser et du découplage de spin s'est montrée une méthode féconde dans le cas du système ^{13}C - hydrogène, et doit pouvoir être étendue avec succès au système hydrogène-fluor.

DEUXIEME THESE

" La rétrodiffusion des électrons de haute énergie "

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 31 Mars 1966

LE DOYEN,



M. Roques

M. ROQUES

N° 28/66

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Clermont-Fd, le 5 AVR. 1966

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE CLERMONT



E. Lapalus

E. LAPALUS

